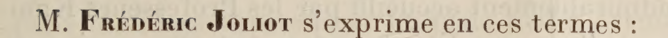
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 15 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.



M. **Frédéric Joliot** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

C'est avec une profonde tristesse que nous avons appris, lors de notre dernière séance, la mort de notre Confrère **Jean Becquerel**.

Avec la simplicité de ceux qui aiment la Science pour elle-même, Jean Becquerel, héritier d'une belle et lourde tradition familiale consacrée à la Science, n'a pas hésité à poursuivre l'œuvre entreprise. Grâce à sa jeunesse d'esprit, jeunesse qu'il a conservée jusqu'à ses derniers jours, grâce à sa grande originalité de pensée et une habileté expérimentale peu commune, notre regretté Confrère laisse à son tour, une œuvre scientifique importante.

Jean Becquerel est né à Paris le 5 février 1878. Dès son enfance il est témoin des préoccupations scientifiques de son père Henri. Il est reçu à 19 ans à l'École Polytechnique, juste l'année qui suivit la découverte de la radioactivité par son père. Il était le quatrième descendant des Becquerel qui furent reçus au concours de cette grande école (Edmond qui fut reçu en 1838 n'entra pas à l'École).

Que de grands noms dont l'École Polytechnique peut s'enorgueillir dans cette période du XIXe siècle, dans cette période où les élèves à leur sortie étaient plus attirés par les réalisations concrètes, scientifiques et techniques que par les fonctions administratives.

Sorti de l'école élève-ingénieur des Ponts et Chaussées, Jean Becquerel est nommé assistant de physique au Muséum, il devient Professeur en 1909 lorsque la mort prématurée de son père y laissa vacante la chaire de Physique. Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées il est nommé en 1924 examinateur des élèves à l'École polytechnique. C'est au laboratoire de

Physique du Muséum d'Histoire naturelle qu'il a d'abord poursuivi ses recherches.

La plupart des travaux de Jean Becquerel depuis 1906 ont eu pour origine la continuation d'une partie de l'œuvre de son père. Ces travaux concernent principalement l'absorption de la lumière par les cristaux aux basses et très basses températures, la photoluminescence et les phénomènes magnéto-optiques. Il s'est attaché à un petit nombre de questions importantes qu'il a constamment cherché à approfondir. Jean Becquerel eut ainsi le grand mérite d'inaugurer un nouveau chapitre de la Physique : « l'optique aux très basses températures ».

Il ne pouvait trouver en France les appareils permettant d'entreprendre des recherches dans cet important domaine, c'est pourquoi il se rendit fréquemment en Hollande pour travailler au célèbre laboratoire cryogénique de Leyde. Il y fut admirablement accueilli par les Professeurs Kammerlingh Onnes, de Haas et Kramers. Ces travaux ont eu ensuite de grands développements dans des pays comme l'Allemagne, l'Amérique, l'U.R.S.S. disposant de puissants laboratoires cryogéniques.

Il ne m'est pas possible dans cette brève Notice nécrologique de développer l'œuvre de Jean Becquerel, je tenterai, sans doute, très imparfaitement, d'en résumer les principaux résultats.

Ce sont tout d'abord ses études sur l'absorption de la lumière par les cristaux renfermant des métaux de terres rares. En refroidissant des lames de ces cristaux convenablement taillées il observe que les bandes d'absorption de la lumière qui les traverse prennent une netteté inattendue. Parfois des bandes qui paraissaient simples à la température ordinaire se résolvent en plusieurs composantes distinctes de plus en plus fines en abaissant la température jusqu'au voisinage du zéro absolu (1,3° absolu). Il observe d'autres effets intéressants qui d'ailleurs avec des intensités diverses se retrouvent avec des cristaux colorés comme le rubis et des solutions de sels de métaux des terres rares dans l'alcool.

Jean Becquerel ne limite pas ses recherches sur l'influence des basses températures à l'absorption mais il les étend à l'émission de la lumière par les substances photoluminescentes.

Il est naturellement conduit à utiliser les sels d'uranyle qui avaient déjà fait la renommée de son père par la découverte de la radioactivité. Ici de nouveau le froid substitue aux bandes diffuses émises, des raies fines, et il trouve que le froid n'éteint pas la phosphorescence, mais au contraire l'avive. Jean Becquerel extrait de ces études des règles quantitatives utiles pour la connaissance de la structure atomique de la matière. Il découvre en outre dans certains cristaux en présence d'un champ magnétique un phénomène d'apparence analogue, mais en fait différent, de l'effet Zeeman

découvert en 1896. Là encore en refroidissant il montre que l'on peut observer plus aisément le phénomène.

Les effets observés de changements des intensités des raies d'absorption, accroissement de leur finesse aux basses températures ont provoqué la surprise et d'ailleurs de nombreuses difficultés d'interprétation théorique. Jean Becquerel a proposé de les expliquer, en même temps que Mlle Brunetti en Italie, par l'existence d'un champ électrique à l'intérieur du cristal. C'est alors qu'il entreprit de très belles recherches sur « la polarisation rotatoire magnétique des cristaux ».

On sait que dans son travail classique sur le magnétisme Paul Langevin avait montré qu'on pouvait rattacher au phénomène de Zeeman la rotation magnétique du plan de polarisation de la lumière, phénomène découvert par Faraday. En employant un cristal paramagnétique, la rotation magnétique peut être profondément différente de celle que l'on connaît pour les corps diamagnétiques pour lesquels l'effet Zeeman longitudinal a le signe habituel. Jean Becquerel a fait de longues séries de mesures dans le cas du cristal tysonite et a montré notamment que les rotations déjà grandes à la température ordinaire deviennent énormes lorsqu'on abaisse de plus en plus la température.

Jean Becquerel a eu le mérite de dégager et mettre en pleine valeur le phénomène auquel il a donné le nom de polarisation rotatoire magnétique qui est une partie d'un phénomène plus général déjà connu.

Il me faut encore citer dans cette œuvre si riche les propriétés magnéto-optiques que ce savant a trouvées en étudiant des carbonates rhomboédriques renfermant du fer tel que la mésitite. En plaçant le cristal à 4,23° absolu dans le champ magnétique maintenu constant et en abaissant la température à 1,53° du zéro absolu, il mesure une rotation magnétique beaucoup plus grande que si à cette température le cristal n'avait pas été aimanté au préalable.

Il met ainsi en évidence une rotation rémanente et il donne le nom de métamagnétisme à ce phénomène.

Aimé Cotton et Henri Mouton qui avaient observé un phénomène analogue avec les colloïdes d'oxyde ferrique ont proposé de conserver, pour désigner ce phénomène, le nom proposé par Jean Becquerel.

Les dernières publications de notre regretté Confrère aux Comptes rendus de l'Académie faites en collaboration avec M. Paul Couderc concernent l'expansion de l'Univers et l'exploration de l'espace. Dans ce domaine très différent de ceux auxquels il a consacré la majeure partie de son activité, il avait acquis de solides connaissances. Les leçons qu'il professait déjà en 1922 à l'École Polytechnique et au Muséum concernaient le principe de relativité et la théorie de la gravitation. Jean Becquerel s'intéressait beaucoup à l'enseignement et il était lui-même un excellent pédagogue,

il savait communiquer à son auditoire son propre enthousiasme pour la Science. J'ai gardé vif à la mémoire le souvenir d'une très belle conférence qu'il fit sur la Radioactivité et la Physique nucléaire. Il était émouvant et d'un riche enseignement, d'entendre ce savant qui était sans doute le dernier témoin intime de l'origine de ces conquêtes de la Science, parler d'Henri Becquerel, de Pierre et Marie Curie. Il sut avec talent et fidélité faire revivre les phases les plus belles de ces grandes découvertes.

Jean Becquerel eut certes le privilège d'avoir été tout jeune, initié à la physique par son grand-père et son père, tous les deux de grands savants. Un privilège de cette nature qui conduit celui qui en est l'objet à bien servir la Science est justifié.

Nous nous inclinons devant le descendant d'une grande lignée de savants qui avec courage et passion, a réussi à faire fructifier pour le bien de tous, un si précieux héritage.

A la famille de Jean Becquerel, à notre Collègue Paul Becquerel, correspondant de notre Académie, lui aussi digne continuateur de la tradition familiale, nous exprimons à nouveau les sentiments de tristesse que nous ressentons et les condoléances émues de notre Compagnie.

Rendant compte des travaux du *Comité Spécial de l'Année Géophysique internationale*, M. **Pierre Lejay** s'exprime en ces termes :

En qualité de Président du Comité National pour la préparation de l'Année Géophysique internationale, je crois devoir informer l'Académie des résultats de la réunion du Comité international qui vient de se tenir à Bruxelles.

Je ne donnerai pas ici le détail des programmes qui ont été mis au point, ni l'énumération des résolutions qui ont été adoptées, car ces dernières à elles seules forment un opuscule de 47 pages; je m'en tiendrai aux aspects généraux.

Le Comité international, sous la présidence du Professeur Sydney Chapman, réunissait les délégués officiels des Unions scientifiques intéressées, savoir : l'Union astronomique, l'Union de Géodésie et Géophysique et l'Union de Radioélectricité scientifique. A ces délégués officiels se joignaient quelques observateurs, délégués des Comités nationaux.

Les Comités nationaux avaient, pour la plupart, envoyé des rapports indiquant les grandes lignes de leurs projets de participation aux opérations. Le rôle du Comité international se trouvait par là même tout fixé : il s'agissait de coordonner les projets partiels, d'établir un programme d'ensemble.

Ce travail fut exécuté avec une rapidité remarquable : des groupes de

travail réunissant les délégués les plus qualifiés de chaque spécialité établirent en premier lieu les programmes séparés pour chaque discipline en ayant soin de consulter les groupes des disciplines voisines avant de rédiger leurs propositions définitives : ce fut le travail de la seconde journée; la troisième fut consacrée à une révision générale du programme d'ensemble discuté en Assemblée plénière.

Bien entendu, beaucoup de détails techniques ont été renvoyés pour étude aux Unions scientifiques qui sont invitées à exprimer leurs vues dans le plus bref délai.

A première vue, de l'examen tant des rapports nationaux que du programme général établi à Bruxelles, il ressort que l'Année internationale s'annonce comme l'occasion d'un immense effort. Devant l'assurance donnée par la plupart des Nations, grandes et petites, d'une participation effective mettant en œuvre des moyens importants, le Comité international n'a pas hésité à étendre le projet à de nombreuses disciplines.

Le programme de météorologie synoptique vise à une détermination, à l'échelle planétaire de la variation saisonnière du régime des vents, de la température, du contenu de vapeur d'eau, de la répartition des sources d'énergie, de l'examen des effets hydrodynamiques des massifs montagneux et de la tension tangentielle du vent sur les océans.

Dans ce but, des stations doivent être créées en chaîne le long de trois méridiens déterminés, échelonnées d'un pôle à l'autre tous les 300 km sur terre, capables d'exécuter des sondages toutes les 6 h.

Le programme de météorologie physique comporte les dispositions à prendre pour une étude, à l'échelle mondiale, de la morphologie des nuages, de l'ozone et de ses relations avec les situations météorologiques, des sources orageuses, de la variation diurne du courant électrique air-terre, du rayonnement solaire.

Le programme du magnétisme comporte l'étude des variations de forme des perturbations dans le temps et l'espace, une étude plus poussée des variations diurnes au voisinage de l'équateur; la détermination de la variation séculaire dans les régions polaires et une extension des mesures en mer.

La troisième partie du programme concerne l'étude des aurores polaires et du ciel nocturne en vue de préciser les corrélations des phénomènes optiques et des tempêtes magnétiques. Une vaste organisation des observations en de nombreuses stations et un système d'avertissement a été mis sur pied dans ce domaine.

Pour compléter ces données recueillies au sol, on projette de nombreux lancements de fusées et l'on demande que des navires soient équipés pour lancer des fusées dans les régions polaires.

D'autre part, dix nations ont résolu d'intensifier et de coordonner leurs

observations de rayons cosmiques; il est proposé de préciser les corrélations entre l'intensité du rayonnement cosmique et l'activité solaire et magnétique.

Aucun de ces programmes ni des suivants ne pourrait se développer et l'étude des résultats serait bien compromise si nous ne recevions pas, des astronomes, des données précises et complètes sur l'activité solaire; il est donc recommandé d'intensifier les observations au cours de l'Année internationale et de prévoir des observations du rayonnement ultraviolet en certaines occasions à l'aide de fusées.

L'étude de l'ionosphère par les techniques radioélectriques est, bien entendu, une des pièces maîtresses du projet. Le Comité international avait à examiner les rapports présentés par 16 Nations et a retenu dans le programme général les mesures de l'ionisation et de ses variations rapides, les mesures d'absorption, donc l'étude des basses couches de l'ionosphère, les mesures des vents et des pulsations.

Un des problèmes les plus difficiles que le Comité a eu à envisager est la manière par laquelle il sera possible de fixer les jours spéciaux où des observations très rapprochées dans le temps devront être faites simultanément dans toutes les stations du monde. Il est évident que ce sont les jours agités qu'il serait le plus intéressant de serrer les observations. Dans certaines conditions les techniques modernes permettent de prévoir un peu à l'avance les perturbations; on a pensé qu'il serait nécessaire de confier la décision finale à un service de prévision et finalement à une autorité unique, mais les modalités d'application de ce principe n'ont pu être adoptées définitivement : le soin de régler cette question a finalement été renvoyé au Comité des Ursigrammes qui est précisément chargé par l'U.R.S.I. d'organiser la diffusion rapide des informations.

J'en viens maintenant à la partie du programme qui concerne l'organisation des mesures de longitudes établie sous la présidence de notre confrère M. Danjon.

Un premier point essentiel a été fixé : pour donner aux mesures de longitudes toute la précision désirable, il paraît nécessaire de connaître le mouvement du pôle et par conséquent de donner une nouvelle activité au Service international des Latitudes. De plus il est pensé que les fluctuations apparentes de longitude pourraient être dues en partie à des variations locales de la verticale dont la mesure apparaît difficile mais n'est peut-être pas impossible. La question se trouve maintenant officiellement posée à l'Association internationale de Géodésie.

L'effet luni-solaire sur la verticale a été, semble-t-il, pour la première fois envisagé; à la suite d'une discussion, il a été décidé de demander au Bureau international de l'Heure de procéder aux corrections correspon-

dantes, à titre d'essai, pour vérifier si une amélioration sensible des comparaisons d'heure entre les divers observatoires en résulterait.

Le projet d'exploitation des résultats enfin, prévoit que le Bureau international de l'Heure serait chargé de la discussion des observations des observatoires fondamentaux qui seraient pratiquement limités aux services horaires permanents.

Une attention particulière a été portée à la détermination de la durée de trajet des signaux horaires et aux variations de retard apporté de ce fait aux signaux. L'Union internationale de Radioélectricité se préoccupe de ce problème et a institué une Commission permanente pour mettre au point les méthodes et monter les expériences nécessaires.

Je n'ai fait que passer en revue brièvement les principaux articles du projet d'observations de l'Année internationale : je pense que vous avez dû apprécier l'ampleur des recherches projetées. Il est vraiment remarquable qu'un Comité ait pu en trois jours de travail mettre un tel programme sur pied; il est, je pense, aussi remarquable de voir la coordination des efforts des Nations s'annoncer si favorablement et la coordination avec les diverses Unions scientifiques si efficacement établie.

Je profiterai de l'occasion qui m'est offerte aujourd'hui pour rendre compte à l'Académie des démarches que nous avons faites en son nom auprès du gouvernement pour obtenir les moyens nécessaires à la participation française. Comme vous le savez, le Comité National institué par l'Académie a établi un plan d'opérations qui comporte l'installation de nouvelles stations ou le développement de stations existantes en particulier : Tamanrasset, Bangui, Tananarive, Ksara, les Kerguelen, Tahiti et une station polaire en Terre Adélie.

Ce plan a été présenté à la Présidence du Conseil du précédent gouvernement, et, sur la demande de celle-ci au ministre de l'Éducation Nationale. M. André Marie a fait bon accueil au projet et a confié aux Services de l'Éducation Nationale, le soin de mettre au point un projet de loi qui fixerait le montant des crédits spéciaux réservés pour cette occasion. Si ce projet de loi aboutit, notre pays aurait une place honorable dans l'exécution du projet international. On aurait pu se demander si nous avions eu des vues trop mesquines ou, au contraire, si nous avions vu trop grand : les rapports nationaux qu'il nous a été donné d'étudier à Bruxelles montrent que l'effort français serait très exactement proportionné à l'effort des autres grandes Nations, compte tenu de nos difficultés financières. Il est donc à espérer que la France pourra jouer le rôle qui lui revient dans une œuvre qui s'annonce assez grandiose.

DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la résolution des mélanges racémiques par des agents symétriques.* Note (*) de M. **Eugène Darmois.**

J'ai publié en 1943 un livre intitulé : *L'état liquide de la matière;* une deuxième édition de ce livre a paru en 1946; il a été d'autre part traduit en espagnol et diffusé en Amérique latine en 1947. Dans le chapitre II, à propos de l'entropie statistique, je parlais des travaux de Pasteur sur les substances droites et gauches et je rappelais que certaines substances optiquement inactives peuvent être séparées en deux substances actives grâce au choix de l'expérimentateur. Pour certains produits actifs, la racémisation est assez rapide; elle se présente en tout cas comme un phénomène spontané, correspondant à une augmentation de l'entropie. Le triage à la main une fois effectué, l'entropie du système a diminué. J'énonçais alors (p. 39 en note) que nous avions réussi à faire apparaître l'activité optique dans un racémique à l'aide de réactifs symétriques. Je reproduis *in extenso* cette Note.

« En collaboration avec E. Calzavara, nous avons réussi des expériences du type suivant. Une base organique A a été obtenue par synthèse; elle est optiquement inactive. Très peu soluble dans l'eau, on la transforme en chlorhydrate soluble. A cette solution, on ajoute une certaine quantité de pyridine, qui précipite une partie de la base A. Ce précipité possède une très légère activité optique, droite par exemple. En recommençant l'opération on obtient des précipités successifs de plus en plus droits. Il n'y a pas de doute qu'on fait apparaître ainsi l'activité optique à l'aide de réactifs symétriques (HCl, pyridine) et *sans choix conscient.* »

Nous n'avons pas jusqu'à ce jour publié les détails de ces expériences. Or quelques publications viennent de paraître dans *Nature*, qui ont rappelé mon attention sur cette question. H. M. Powell (¹) indique deux procédés dont l'un est basé sur le triage à la main de Pasteur et qui montrent comment peut avoir lieu l'incorporation préférentielle d'une des formes actives dans une structure en voie de croissance.

R. C. Ferreira (²) opère précisément comme nous l'avons fait avec Eugène Calzavara. Une base racémique synthétique (ex DL narcotine), insoluble dans l'eau, est d'abord dissoute dans HCl, on ajoute *lentement* de la pyridine à la solution; une partie de l'alcaloïde précipite; on filtre et on étudie *la solution* au point de vue de son activité optique; l'auteur aurait ainsi accompli des résolutions allant de 1 à 2,5 %. Il pense expliquer

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(¹) *Nature*, **170**, 1952, p. 155.

(²) *Nature*, **171**, 1953, p. 39.

cette résolution par l'adsorption dissymétrique des deux énantiomorphes sur les noyaux de cristallisation actifs primitivement formés.

J. Read (³) fait remarquer, à propos de la communication de R. Ferreira, qu'il y a dans la littérature d'assez nombreux exemples de nucléation d'une solution saturée de racémique par un cristal contenant un excès d'un énantiomère. Par exemple, Anderson et Hill (⁴) opèrent avec le sulfate d'atropine racémique; dans un laboratoire dans lequel la forme *l* a été racémisée, le premier dépôt était presque invariablement gauche, l'atmosphère fournissant le germe. Tous ces auteurs ne mentionnent pas la Note que j'ai rappelée plus haut et qui leur a manifestement échappé. Je donnerai donc quelques détails sur nos expériences.

Notre base A n'est autre que l'adrénaline; elle a été obtenue par réduction de l'adrénalone. A la concentration de 5 % sous forme de chlorhydrate, la rotation sous 50 cm pour la raie verte du mercure est $\pm$ 0,01° alors que l'adrénaline optiquement pure donnerait dans ces conditions 15,45°. La base synthétique est donc racémique aux erreurs d'expérience près.

Les essais de séparation sont faits sur des quantités de l'ordre de 200 g de base racémique. On met la base en suspension dans deux parties d'eau; on ajoute q. s. de HCl ($d = 1{,}17$) pour dissolution. On filtre pour séparer l'indissous; on lave celui-ci avec de l'eau. Le filtrat dilué est amené à 32 parties d'eau environ. A ce filtrat on ajoute : 1° une solution de SO_3Na_2 à 15,6 %, environ 1,75 parties en volume; 2° *Aussitôt et très rapidement* la pyridine anhydre, environ 0,45 parties en volume. On agite très énergiquement pour bien mélanger; le précipité se forme *lentement*; on laisse déposer au moins 2 h. On filtre le précipité, le lave à l'eau et le sèche. On obtient en moyenne 15 % de l'adrénaline employée dans cette fraction I. Pour récupérer l'adrénaline restée dans le filtrat, on ajoute à celui-ci de l'ammoniaque et laisse reposer au moins 2 h. Le dépôt séché (fraction II) représente en moyenne 78 % de l'adrénaline utilisée. La perte est donc de l'ordre de 7 %.

On étudie polarimétriquement les fractions I et II sous forme de chlorhydrate comme plus haut. La fraction I est *toujours active*, mais tantôt droite, tantôt gauche; la fraction II est également active et naturellement de signe opposé à celui de I. Ayant fait un certain nombre de ces essais, nous avons pensé qu'il y avait peut-être insémination des solutions par des germes venant de l'atmosphère du laboratoire, où l'on avait manipulé des corps actifs et en particulier les adrénalines droite et gauche. Nous avons changé alors de laboratoire et opéré dans un local où, de mémoire

(³) *Nature*, **171**, 1953, p. 843.

(⁴) *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 993.

d'homme, personne n'avait jamais étudié le pouvoir rotatoire. Le matériel, les opérateurs eux-mêmes avaient été autant que possible « aseptisés » à ce point de vue. Ces expériences ont été faites, d'après mon cahier de laboratoire, du 19 au 29 décembre 1927.

L'expérience faite sur 200 g de racémique a donné une fraction I droite d'environ 30 g sur laquelle on a recommencé la même série d'opérations; on a ainsi obtenu une fraction I_1 d'environ 4,5 g, beaucoup plus droite; nouveau fractionnement donnant I_2, etc. Le tableau suivant donne les pouvoirs rotatoires spécifiques pour le doublet jaune du mercure (chlorhydrate)

Rotation adrénaline initiale	±0.	Rotation adrénaline initiale	±0.
Fraction I..................	+ 1°,28	Fraction II..................	— 0°,24
» I_1..................	+25,6	» II_1..................	— 4,72
» I_2..................	+52	» II_2..................	+24
» I_3..................	+56,4	» II_3..................	+55,7
» I_4..................	+56,4	» II_4..................	+56,4

On voit que la dissymétrie apparue au début s'exagère très vite et que, pratiquement, dès le 4e fractionnement, on obtient l'adrénaline optiquement pure qui n'est plus dès lors fractionnable.

Une fois l'activité optique apparue, la nucléation préférentielle rappelée par J. Read jouerait. D'après la façon dont nos précipitations sont faites, très lentement, la première séparation semble résulter de fluctuations qui atteignent une ampleur considérable. Nous pensons revenir plus tard sur les conséquences pratiques et théoriques de telles expériences.

BACTÉRIOLOGIE. — *La culture des bacilles tuberculeux bovins sur un milieu à base de digestion papaïnique de viande de bœuf.* Note de MM. **Gaston Ramon** et **Rémy Richou**.

Au cours de recherches, que nous poursuivons encore actuellement, nous avons étudié (1) l'allergie à la tuberculine provoquée, chez les animaux de l'espèce bovine, par l'injection de bacilles tuberculeux rendus anavirulents par l'action du formol et de la chaleur et mis en suspension dans l'hydroxyde d'aluminium. Nous avons utilisé des antigènes préparés, non seulement sur le milieu Sauton habituel, mais également sur divers milieux de composition variable.

Parmi ces milieux, ceux à base de digestion papaïnique de viande de

(1) G. Ramon, Robert Debré, R. Richou, L. Costil, J.-P. Thiéry et Cl. Gerbeaux, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 566.

bœuf (²) nous sont apparus particulièrement favorables à la culture du bacille tuberculeux bovin.

La digestion papaïnique de viande de bœuf est préparée de la façon suivante : amener 3 l d'eau, au bain-marie, à la température de 50°. Ajouter alors 700 g de viande de bœuf, débarrassée de la graisse et du tissu conjonctif et finement broyée. Lorsque la température de l'eau atteint de nouveau 50°, ajouter 5 g de papaïne délayée en bouillie, sans grumeaux. Laisser monter la température de l'eau jusqu'à 70° en agitant très fréquemment. Éteindre le bain-marie pendant 10 minutes, puis chauffer de nouveau jusqu'à ce que la température du bouillon atteigne 85°. Filtrer à chaud sur papier « mou ». Ajuster le milieu à pH 7,2 avec de la soude. Précipiter à l'autoclave pendant 15 minutes à 110°. Filtrer de nouveau, à chaud, sur papier « dur ». Après refroidissement, réajuster le pH à 7,2.

Cette digestion papaïnique de viande de bœuf est additionnée, dans des proportions variables, du milieu Sauton habituel ajusté à pH 7,2 avec de l'ammoniaque.

Nous avons utilisé les formules suivantes :

Milieu Sauton 3/4 + Digestion papaïnique de viande de bœuf 1/4;
» » 1/2 + » » » 1/2;
» » 1/4 + » » » 3/4.

Ces divers milieux sont répartis, sous le volume de 200 cm³, dans des ballons d'une contenance de 500 cm³ et ensemencés en surface à partir de souches de bacilles bovins sur milieu de Löewenstein ou mieux sur pomme de terre glycérinée.

Nous avons constaté, à de nombreuses reprises, que si la culture du bacille tuberculeux bovin sur ces divers milieux n'est pas plus rapide que sur milieu Sauton, elle est nettement plus abondante et caractérisée par un voile remarquablement épais, les meilleurs résultats étant enregistrés en utilisant le milieu renfermant 3/4 de digestion papaïnique de viande de bœuf et 1/4 de milieu Sauton. D'autre part, si l'on ensemence à partir d'une culture, effectuée dans ces conditions, un nouveau ballon renfermant le même milieu, on obtient très rapidement, en huit à dix jours, une culture particulièrement abondante.

Ces résultats montrent que le milieu à base de digestion papaïnique de viande de bœuf convient parfaitement à l'obtention d'antigènes tuberculeux

---

(²) Le milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval ou de bœuf a été préconisé et utilisé par G. Ramon pour l'obtention des toxines diphtérique, tétanique et staphylococcique de valeur antigène élevée destinées à la préparation des anatoxines. *Voir* à ce propos : G. Ramon, Mlle G. Amoureux et J. Pochon, *Ann. Inst. Pasteur*, 68, 1942, p. 162; *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 329; *Revue d'Immunologie*, 7, 1942, p. 1.

destinés à l'expérimentation. Dans un autre ordre d'idée, il semble favorable à l'entretien des souches de bacilles tuberculeux en milieu liquide. Nous étudions présentement cette question.

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie un exemplaire en bronze de la médaille du Musée Océanographique de Monaco, frappée à l'effigie de **Jules Richard**, qui fut Correspondant de l'Académie.

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *La fabrication des ferro-alliages. Fontes électriques et métaux spéciaux*, paru en 1924.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Colloques internationaux du Centre national de la Recherche scientifique. XXXVI. *Les méthodes formelles en axiomatique*. Paris, décembre 1950.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème de finitude concernant les variétés analytiques compactes*. Note de MM. **Henri Cartan** et **Jean-Pierre Serre**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Théorème. — *Soit* X *une variété analytique complexe, compacte. Soit* $\mathcal{F}$ *un faisceau analytique cohérent* [1] *sur* X. *Alors les groupes de cohomologie* $H^q(X, \mathcal{F})$ (q *entier* $\geqq 0$) *sont des espaces vectoriels complexes de dimension finie.*

Ce résultat vaut notamment dans le cas particulier où $\mathcal{F}$ est le faisceau des germes de sections holomorphes d'un espace fibré analytique E, de base X, dont la fibre est un espace vectoriel complexe de dimension finie [2]. Un tel faisceau est localement isomorphe au faisceau $\mathcal{O}^r$ des systèmes de r germes de fonctions holomorphes (r désignant la dimension de la fibre de E).

1. Avant de démontrer le théorème précédent, donnons quelques définitions préliminaires. Un ouvert V de X sera dit *adapté* à $\mathcal{F}$ si V est une variété de

---

[1] Cf. *Séminaire Ec. Norm. Sup.*, 1951-1952, exposés XVIII et XIX, ainsi que la conférence de H. Cartan, *Colloque de Bruxelles sur les fonctions de plusieurs variables* (mars 1953).

[2] Dans ce cas particulier, le théorème avait déjà été démontré par K. Kodaira (sous des hypothèses légèrement plus restrictives), grâce à une généralisation de la théorie des formes harmoniques. *Cf.* K. Kodaira, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, **39**, 1953 (à paraître).

Stein (¹) et s'il existe un système fini de p sections $s_i \in H^0(V, \mathcal{F})$ qui engendre $\mathcal{F}_x$ en tout point $x \in V$. Tout ouvert de Stein assez petit est adapté à $\mathcal{F}$. Si V est adapté à $\mathcal{F}$, $\mathcal{F}$ s'identifie, au-dessus de V, au quotient du faisceau $\mathcal{O}^p$ par un sous-faisceau $\mathcal{R}$, qui est cohérent, puisque $\mathcal{F}$ est cohérent. Donc $H^q(V, \mathcal{R}) = 0$ pour $q > 0$ (¹). Il en résulte que la suite

$$0 \to H^0(V, \mathcal{R}) \to H^0(V, \mathcal{O}^p) \to H^0(V, \mathcal{F}) \to 0$$

est exacte. Munissons $H^0(V, \mathcal{O}^p)$ de la topologie de la convergence compacte; c'est un espace de Fréchet (i. e. localement convexe, métrisable, et complet). $H^0(V, \mathcal{R})$ est fermé (³) dans $H^0(V, \mathcal{O}^p)$, donc l'espace quotient $H^0(V, \mathcal{O}^p)/H^0(V, \mathcal{R})$ est un espace de Fréchet. Ceci définit une topologie sur $H^0(V, \mathcal{F})$, et l'on voit facilement qu'elle ne dépend pas du choix des s_i.

Bien entendu, si $\mathcal{F}$ est isomorphe à $\mathcal{O}^p$ au-dessus de V, la topologie de $H^0(V, \mathcal{F})$ est celle de la convergence compacte.

LEMME. — *Soit $\mathcal{F}$ un faisceau analytique cohérent sur une variété analytique complexe X; soient V et V′ deux ouverts adaptés à $\mathcal{F}$, tels que $V \subset V'$. Alors l'application $\varphi : H^0(V', \mathcal{F}) \to H^0(V, \mathcal{F})$ est continue. Si de plus l'adhérence de V est compacte et contenue dans V′, φ est complètement continue.*

Le premier point est évident. Le second résulte du fait que tout ensemble de fonctions holomorphes dans V′ et bornées sur $\overline{V}$ induit dans V un ensemble relativement compact.

2. Soit $U = (U_i)_{i \in I}$ un recouvrement fini de la variété compacte X par des ouverts U_i adaptés à $\mathcal{F}$. Pour chaque entier $q \geq 0$, associons à chaque système $(i_0, \ldots, i_q)$ d'indices de I une section $f_{i_0, \ldots, i_q}$ de $\mathcal{F}$ au-dessus de $U_{i_0 \ldots i_q} = U_{i_0} \cap \ldots \cap U_{i_q}$, dépendant de façon alternée des indices. Ces systèmes $(f_{i_0 \ldots i_q})$ forment un espace vectoriel $C^q(U, \mathcal{F})$. La topologie des $H^0(U_{i_0 \ldots i_q}, \mathcal{F})$ obtenue par le procédé du n° 1, définit sur $C^q(U, \mathcal{F})$ une topologie d'espace de Fréchet. On définit à la manière habituelle un opérateur cobord δ : $C^q(U, \mathcal{F}) \to C^{q+1}(U, \mathcal{F})$, qui est continu d'après le lemme. Le noyau $Z^q(U, \mathcal{F})$ de δ est un espace de Fréchet. Nous noterons $H^q(U, \mathcal{F})$ les espaces de cohomologie du complexe $\{C^q(U, \mathcal{F}), \delta\}$.

3. Prenons maintenant deux recouvrements finis $U = (U_i)$ et $U' = (U'_i)$ tels que $\overline{U}_i \subset U'_i$, les U_i et U'_i étant des ouverts adaptés à $\mathcal{F}$. Les applications linéaires

$$H^q(U', \mathcal{F}) \xrightarrow{\rho} H^q(U, \mathcal{F}) \to H^q(X, \mathcal{F})$$

sont des isomorphismes (algébriques), parce que (⁴) les groupes de cohomo-

(³) *Cf.* H. CARTAN, *Ann. Ec. Norm. Sup.*, **61**, 1944, p. 149-197 (premier corollaire au théorème α, p. 194).

(⁴) Ce résultat connu ne figure pas explicitement dans la bibliographie; il se démontre par une méthode analogue à celle utilisée par A. Weil dans sa démonstration des théorèmes de de Rham (*Comm. Math. Helv.*, **26**, 1952, p. 119-145).

logie $H^p(U'_{i_0\ldots i_q}, \mathscr{F})$ et $H^p(U_{i_0\ldots i_q}, \mathscr{F})$ sont nuls pour $p > 0$. Tout revient maintenant à prouver que $H^q(U, \mathscr{F})$ est de dimension finie.

L'application $r : Z^q(U', \mathscr{F}) \to Z^q(U, \mathscr{F})$ est *complètement continue* en vertu du lemme. Soient alors E l'espace produit $C^{q-1}(U, \mathscr{F}) Z^q(U', \mathscr{F})$, F l'espace $Z^q(U, \mathscr{F})$, u l'application (δ, r) de E dans F, v l'application $(0, -r)$. Puisque ρ est un isomorphisme, u applique E *sur* F; un théorème de L. Schwartz [5] montre alors que l'image de $u + v = (\delta, 0)$ est un sous-espace fermé de codimension finie de F. Ceci entraîne que $H^q(U, \mathscr{F})$, donc aussi $H^q(X, \mathscr{F})$, est de dimension finie. C. Q. F. D.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application des distributions polynomiales à la détermination de l'épaisseur des ondes de choc.* Note (*) de M. **Jean-J. Bernard**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans la détermination des épaisseurs d'ondes de choc par les distributions polynomiales, je fais intervenir des transferts non conservatifs tout en laissant des formes distinctes aux trois équations des transferts usuels; le nombre de termes de la distribution doit être au moins égal à cinq; les résultats numériques obtenus avec ce nombre limite sont indiqués dans le cas des molécules de Maxwell.

1. Nous désignons par distributions polynomiales des vitesses d'agitation moléculaire $\vec{q}(u, v, w)$ des expressions de la forme

$$F = \sum_{i=1}^{i=p} n_i f_i$$

dans laquelle les n_i ne dépendent que des variables d'espace et où les fonctions de Maxwell

$$f_i = \left(\frac{y_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\{-y_i[(u - x_i)^2 + v^2 + w^2]\}$$

correspondent à des valeurs arbitrairement choisies des paramètres (x_i, y_i) dont chacun définit un écoulement uniforme et unidimensionnel; on peut ainsi considérer ce type de distributions comme la forme discontinue des distributions composées définies précédemment [1].

Représentons par $\vec{\mathfrak{q}}$ et $\vec{\mathfrak{q}}'$ les vitesses respectives, après un choc mutuel, de deux molécules, de vitesses initiales $\vec{q}$ et $\vec{q}'$; l'équation de transfert d'une fonction $\Phi(u, v, w)$ se réduit dans le cas d'un écoulement permanent et uni-

---

(5) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2472 (corollaire au théorème 2).

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Rendiconti del Accademia dei Lincei*, 8e série, 14, fas. I, 1953.

dimensionnel selon l'abscisse ξ à la relation

$$\iiint \frac{\partial F}{\partial \xi} \Phi u \, du \, dv \, dw = \frac{1}{4} \iiint \mathcal{J} \{ (\check{F}\check{F}' - FF')(\check{\Phi} + \check{\Phi}' - \Phi - \Phi') \} du \, dv \, dw,$$

dont le premier membre, linéaire et homogène par rapport aux dérivées n'_i, est seulement fonction des valeurs choisies pour (x_i, y_i) tandis que le second, faisant intervenir l'opérateur $\mathcal{J}$ de l'équation de Boltzmann, dépend généralement du modèle moléculaire adopté; cependant, on voit facilement qu'il est toujours nul quand F se réduit à une seule fonction de Maxwell ou quand Φ est l'une des fonctions

$$\Phi = 1, \qquad \Phi = u, \qquad \Phi = u^2 + v^2 + w^2,$$

l'équation de transfert traduisant alors la conservation de la masse, de la quantité de mouvement ou de l'énergie. Dans le cas d'une distribution polynomiale, ce second membre sera ainsi une somme de termes de la forme $E_{ij} n_i n_j$ dans laquelle les coefficients E_{ii} sont nuls. En adjoignant aux équations sans second membre correspondant aux trois fonctions précédentes, les relations de transfert de $(p-3)$ fonctions Φ supplémentaires, nous obtenons un système différentiel de la forme

$$(1) \qquad \begin{cases} \Sigma_i a_i n'_i = 0, \qquad \Sigma_i b_i n'_i = 0, \qquad \Sigma_i c_i n'_i = 0, \\ \Sigma_i e_i n'_i = \Sigma_{ij} E_{ij} n_i n_j, \qquad \ldots, \qquad \Sigma_i h_i n'_i = \Sigma_{ij} H_{ij} n_i n_j, \end{cases}$$

qui permet, dans les conditions que nous allons préciser, de déterminer complètement l'évolution spatiale de la distribution.

2. Par convention, les deux premiers termes de la distribution polynomiale se rapportent toujours aux deux états uniformes extrêmes pour lesquels toutes les fonctions n_i sont nulles sauf n_1 (ou n_2) qui tend vers la densité numérique N_1 (ou N_2) à l'infini amont (ou aval); les autres états de référence sont arbitraires et soumis à la seule restriction de ne pas rendre incompatible ou indéterminé le système (1).

Les coefficients a, b, c relatifs aux deux premiers termes de la distribution étant dans le rapport N_2/N_1, on constate aisément que les trois intégrales premières

$$(2) \qquad \Sigma_i a_i n_i = a_1 N_1, \qquad \Sigma_i b_i n_i = b_1 N_1, \qquad \Sigma_i c_i n_i = c_1 N_1$$

sont identiques dans le cas, étudié par Mott-Smith [2], d'une distribution « binomiale »; pour $p = 3$ et $p = 4$, les équations (2) ne sont compatibles que pour des fonctions n_3 et n_4 identiquement nulles et les distributions correspondantes se ramènent à celle de Mott-Smith; *c'est donc seulement pour* $p \geq 5$ et à condition que les états de référence n'annulent pas le déterminant des coefficients de (1), qu'on peut développer la présente méthode; au contraire, dans le procédé que nous avons indiqué antérieurement [3], et qui se rattache à la

---

(2) *Phys. Rev.*, **82**, n° 6, 1951, p. 885.

(3) *La Recherche Aéronautique*, **31**, 1953, p. 45-48.

résolution de l'équation de Boltzmann par approximations successives, il suffit de prendre $p \geqq 3$, les gradients de vitesse et de température jouant le rôle de deux fonctions n_i.

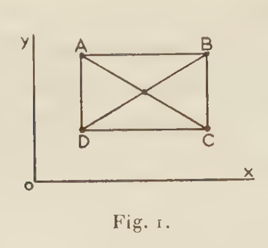


Fig. 1.

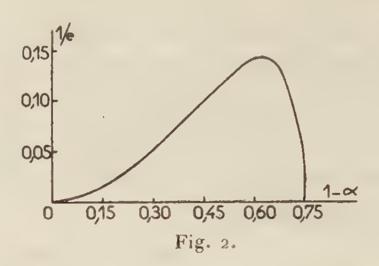


Fig. 2.

3. Dans le cas limite d'un distribution « pentanomiale », les deux fonctions supplémentaires sont $\Phi = u^2$ et $\Phi = u(u^2 + v^2 + w^2)$ qui conduisent encore au transfert de deux grandeurs physiques usuelles : la pression et le flux thermique ; les points figuratifs des états de référence sont toujours supposés compris dans le rectangle ABCD de côtés parallèles aux axes Ox et Oy définis par les états extrêmes BD ; ils peuvent être, par exemple, les sommets et le centre de ce rectangle ou cinq points répartis sur la diagonale BD, ces deux cas caractérisant respectivement les dispersions maxima et minima des états gazeux dans chaque tranche de l'onde de choc. Les équations (2) permettent ainsi de calculer les n_i en fonction de n_1 et n_2 ; le système (1) se ramène alors à une équation différentielle du premier ordre dans le plan (n_1, n_2), les états extrêmes définissant deux points singuliers de cette équation analogues à ceux qu'introduit la théorie classique de la quasi-onde de choc dans l'équation liant la température à la vitesse.

Les épaisseurs d'ondes de choc e, exprimées en libres parcours moyens, peuvent être arbitrairement définies, pour chaque nombre de Mach amont M, au moyen de la dérivée n'_1 au point médian de l'onde. Les valeurs obtenues pratiquement pour n_3, n_4, n_5 sont assez faibles et l'évolution de $1/e$, relative aux molécules de Maxwell, représentée sur la figure 2 en fonction du paramètre $1 - \alpha = 3(M^2 - 1)/4M^2$ est déterminée, en première approximation, en négligeant la valeur de ces fonctions mais non celle de leur dérivée dans les équations (1).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une solution rigoureuse d'un problème d'écoulement plan des nappes souterraines.* Note (*) de M. **Mladen Boreli**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié expérimentalement un régime d'écoulement plan permanent, à potentiel, d'une nappe liquide souter-

(*) Séance du 6 juillet 1953.

[1] *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 785. Les références à ce travail seront notées B. On

raine. Nous reprenons ici l'étude théorique d'un schéma voisin ; dans la suite, nous supposons que la paroi imperméable amont (*cf.* B) est rejetée à l'infini, où le champ des vitesses est nul ; la ligne libre S présentera à l'infini amont une branche parabolique. Dès lors, le régime est caractérisé au moyen des paramètres ci-après :

1° la longueur l du drain ;

2° le débit Q à travers celui-ci ;

3° la pression p_0 sur le drain, différente en général, de la pression zéro qui règne le long de S (sur ce point notre analyse englobe le schéma traité dans B comme cas particulier).

Il y a lieu de distinguer deux cas :

1° la ligne S présente un point d'inflexion (qui est nécessairement unique) ; S recoupe alors la paroi imperméable aval L à angle droit en A ;

2° S est dépourvu de point d'inflexion ; S et L forment alors une courbe à tangente continue en A [2]. Ces deux éventualités seront traitées simultanément.

$\vec{V}_1$ et k étant respectivement le vecteur vitesse et le coefficient de Darcy, nous poserons $\vec{V} = \vec{V}_1/k = u\vec{x} + v\vec{y}$; $Q = qk$. Dans la suite, tous les calculs seront faits dans ce système de variables réduites.

Soient $z = x + iy$, le plan de mouvement (Ox est orienté suivant le fond horizontal dans le sens de l'écoulement, O étant placé au point commun au drain et au fond) ; $f = \varphi + i\psi$, le plan réduit du potentiel complexe ; posons

$$\zeta = \pi \frac{dz}{df}.$$

Appelons D l'image dans le plan ζ du domaine occupé par le fluide en mouvement ; y_1 la cote de A.

Représentons conformément D au moyen de la formule de Schwarz-Christoffel, sur le demi-plan supérieur de la variable $t = m + ni$ de manière que $\zeta = \zeta(t)$ associe les points $t = 0$, $t = 1$, $t = \infty$ aux points images des points O, A et $z = \infty$.

La solution indéterminée du problème s'exprime alors au moyen de paramètres réels, $2b$, a et q (où $2b$ et a sont respectivement les abscisses réelles des images du point commun à L et au drain, d'une part et du point d'inflexion de S, d'autre part).

---

trouvera d'autres exemples de solutions analogues dans la récente monographie de Polubarinowa-Kotchina, *Théorie des mouvements des eaux souterraines*, Moscou, 1952, éditions d'État, p. 676.

(2) Une discussion de ces différentes éventualités a été faite dans le cas général par MM. J. Kravtchenko, G. Sauvage de Saint-Marc et moi-même, et fera l'objet d'une prochaine publication.

On a

$$\zeta = \frac{2(a-1)}{\pi}\sqrt{\frac{t}{t-1}} + \frac{1}{\pi}\log\frac{\sqrt{t-1}+\sqrt{t}}{\sqrt{t-1}-\sqrt{t}} - i;$$

$$f(t) = -\operatorname{argch}\left(\frac{t-b}{t}\right),$$

les radicaux ayant leurs valeurs arithmétiques pour $t = m > 1$ et le logarithme se réduisant à $i\pi$ pour $n = 0$, $m \to 0$ par valeurs positives.

On en tire les caractéristiques de l'écoulement :

$$\frac{2l}{q} = \frac{2(a-1)}{\pi}\log\frac{1+\sqrt{2b}}{1-\sqrt{2b}} + \frac{4}{\pi^2}\Phi(\sqrt{2b})$$

ou

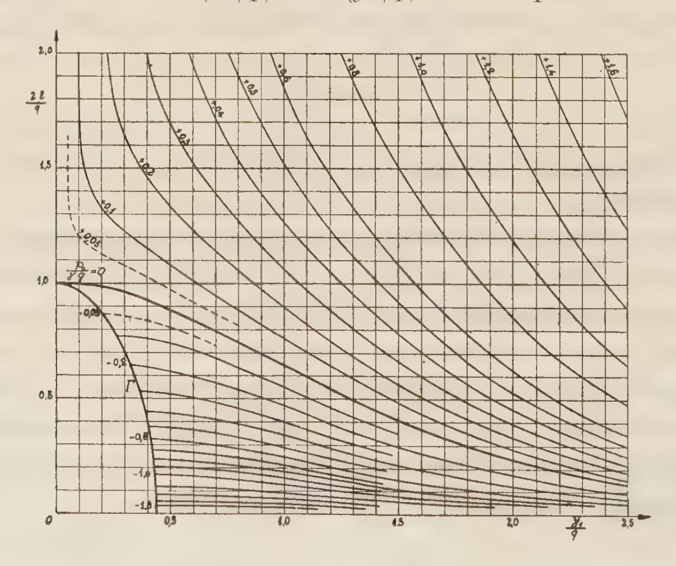
$$\Phi(\sqrt{2b}) = \frac{1}{2}\int_0^{\sqrt{2b}} \frac{1}{\sqrt{2b}}\log\frac{1+\sqrt{2b}}{1-\sqrt{2b}}\,d(\sqrt{2b})$$

est une des intégrales de Spence, bien tabulée ([3]),

$$\frac{y_1}{q} = \frac{2(a-1)}{\pi} + \frac{2}{\pi}\log(1+\sqrt{1-2b});$$

$$\frac{p_0}{\gamma q} = \frac{y_1}{q} - \frac{1}{\pi}\operatorname{argch}\left(\frac{1-b}{b}\right).$$

Ces différentes expressions sont représentées sur le graphique 1. On y constate que les courbes $(2l/q) = F(y_1/q)$, correspondant à des valeurs



$(p_0/\gamma q) < 1$ présentent des points d'arrêt, distribués le long d'une courbe Γ. Le régime critique correspondant à chaque point de Γ est caractérisé par la rela-

([3]) Par exemple, Newmann, *The Higher Trigonometry Superrationals of Second Order*, Cambridge, 1892, p. 64-65.

tion $a = 1$; le point d'inflexion de S se confond alors avec A; il y a une discontinuité de fonctionnement du régime. Si à partir d'un point de Γ on augmente q au-delà de la valeur critique correspondante, en maintenant l constant, le schéma ci-dessus devient physiquement impossible, la ligne S décolle de L et une aspiration d'air se produit à travers le drain.

RADIO ASTRONOMIE. — *Sur une dissymétrie du rayonnement radioélectrique du Soleil observé en ondes décimétriques.* Note (*) de M. **Émile-Jacques Blum**, présentée par M. André Danjon.

Dans un article précédent ([1]), à l'aide de résultats d'observations obtenus au cours d'éclipses radioélectriques, nous avons établi l'existence d'une dissymétrie dans le rayonnement solaire sur ondes métriques. En nous appuyant sur des mesures plus anciennes, nous sommes arrivés à la même conclusion, pour le rayonnement du Soleil calme sur ondes décimétriques ($\lambda \sim 50$ cm) ([2]).

a. Nous possédons le compte rendu des observations de l'éclipse du 1er novembre 1948 faites en trois points d'Australie. Il y avait alors des taches importantes sur la surface du disque solaire, et leur effet radioélectrique a été discuté ([3]).

Cependant, de petites différences, supérieures aux erreurs expérimentales, subsistent entre les trois courbes d'occultation : en particulier, au premier contact optique, les courbes obtenues à Sydney et à Rockbank, donnent une diminution du rayonnement de 4 et 8 % respectivement, *les mêmes taches* étant cachées, et le contact observé à Rockbank se produisant plus près de l'équateur solaire. Cette différence peut s'expliquer par une dissymétrie du rayonnement solaire.

b. Stanier a fait une étude interférométrique de la brillance solaire sur $\lambda = 60$ cm ([4]), ([5]).

Il obtient un modèle en *supposant* une symétrie circulaire : ce modèle aurait donné à l'éclipse du 25 février 1952, visible à Khartoum, une intensité résiduelle de 30 %.

c. Laffineur ([6]) a mesuré sur une longueur d'onde très voisine un résidu de 19 % seulement.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) E.-J. Blum, J.-F. Denisse et J.-L. Steinberg, *Ann. Astr.*, 15, 1952, p. 184.

([2]) E.-J. Blum, *Thèse*, Paris, 1952 (non encore imprimée).

([3]) W. N. Christiansen, D. E. Yabsley et B. Y. Mills, *Aust. J. Sc. Res.*, 4, 1949, p. 506.

([4]) *Nature*, 164, 1950, p. 354.

([5]) H. M. Stanier, *Thèse*, Cambridge, 1950.

([6]) M. Laffineur, R. Michard, J.-C. Pecker et M. d'Azambuja, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1528.

De la même façon le modèle de Stanier ne peut satisfaire les mesures australiennes : le premier indique des régions émissives jusqu'à 1,5 rayon, tandis que les contacts radio des secondes nécessitent 1,3 rayon comme limite.

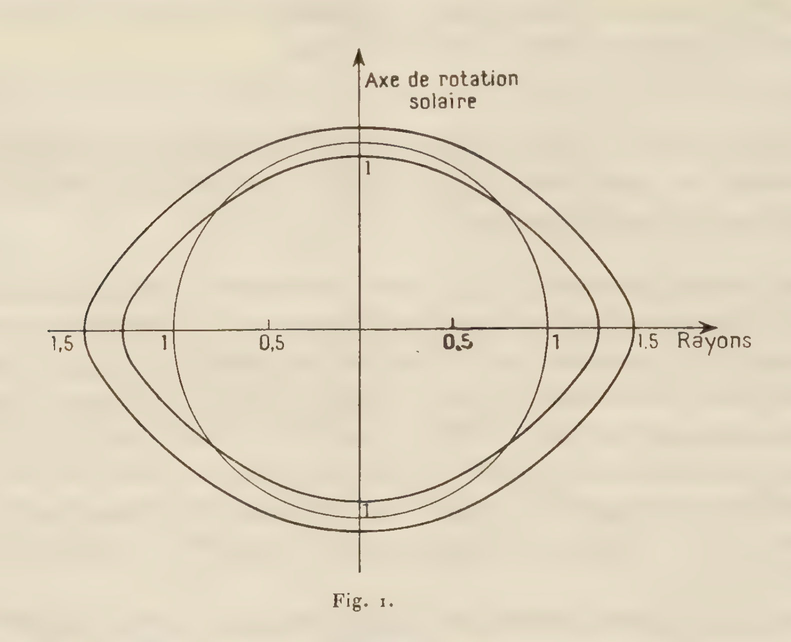


Fig. 1.

Ces contradictions nous ont amenés à concevoir un modèle analogue à celui obtenu sur ondes métriques. Ce modèle ne prétend en aucune manière être définitif (*fig.* 1); il satisfait cependant assez bien aux résultats précédents (acquis il est vrai à des époques différentes):

		Modèle (%).	Observation (%).
Occultation au premier contact. Éclipse du 1er novembre 1948.	Strahan	10	12 (avec une tache)
	Rockbank	7	8
	Sydney........	4	4
Maximum de l'éclipse du 25 février 1952.........		21	19

Les mesures de Stanier effectuées à l'aide d'un interféromètre E. O., donnent, en n'introduisant aucune hypothèse, la brillance d'une série de bandes sensiblement parallèles à l'axe du Soleil : sur la figure 2, les courbes *a*, *b*, *c*, données par Stanier ([5]) correspondent à des jours où l'on observe de petits groupes de taches, soit vers le centre (*a*). soit vers les bords (*b*, *c*) : on voit que des erreurs sont possibles.

La courbe (*d*) serait donnée par le modèle présenté.

Reule ([7]) est arrivé à une conclusion analogue, mais en montrant l'incom-

([7]) A. Reule, *Z. Naturforsch*, 7, 1952, p. 234.

patibilité entre le modèle de Stanier et nos connaissances sur la couronne

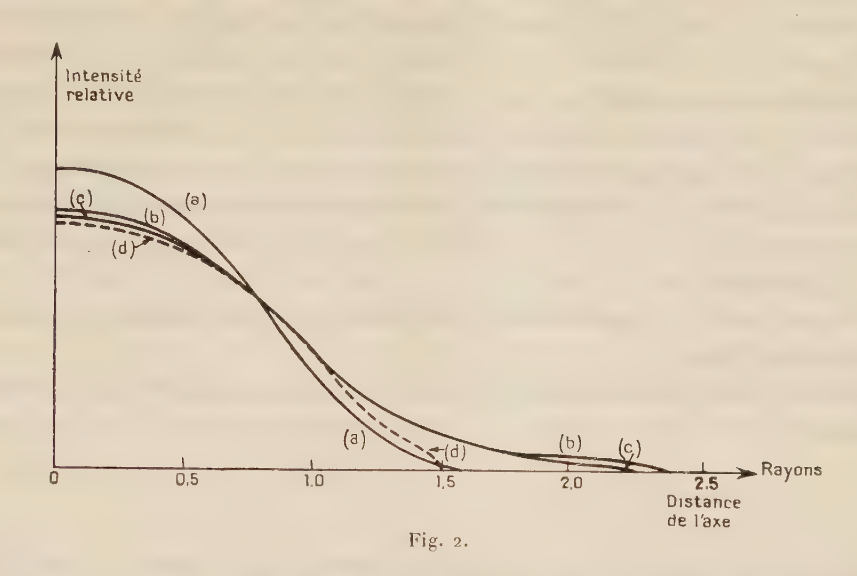


Fig. 2.

solaire et sur les mécanismes possibles de l'émission radioélectrique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le spin de certains noyaux impairs-impairs : (III), cas du potassium* 40. Note (*) de MM. **Claude Marty**, **Roger Nataf** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans [I, II] (1), on avait étudié les noyaux formés de couches saturées plus un proton et un neutron extérieurs, comme ${}^{210}_{83}\text{Ra}\ \text{É}_{127}$. On fait ici une étude analogue pour les noyaux formés de couches saturées où manque un proton (ou un neutron), et d'un neutron (ou proton) extérieur, comme ${}^{40}_{19}\text{K}_{21}$, en utilisant les mêmes potentiels δ, Y et ∞ que dans (II).

Il faut ici remplacer la formule (II) donnant les $\mathcal{V}_J$ dans (I) par

$$\text{(III)}\quad \mathcal{V}_J = c_1\sum_k f_k(l_1 j_1,\ l_2 j_2,\ J)F^k + c_3\Pi\sum_k f_k(l_1 l_2,\ L=J)F^k + c_2\sum_{LS}\varphi_{LS}(l_1 j_1,\ l_2 j_2,\ J)G^L + c_4\Pi\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2J+1}\,\frac{1}{2}C_{l_1 J l_2}G^J$$

avec

$$\varphi_{LS}(l_1 j_1,\ l_2 j_2,\ J) = |\langle l_1 j_1\, l_2 j_2\, JM \mid l_1 l_2\, LS\, JM\rangle|^2\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2L+1}\,\frac{1}{2}C_{l_1 L l_2},$$

$$\frac{1}{2}C_{l_1 L l_2} = \begin{cases} 0 & \text{si}\quad l_1+l_2+L \text{ impair},\\ \Delta^2(l_1, l_2, L)\left[\dfrac{g!}{(g-l_1)!\,(g-l_2)!\,(g-L)!}\right]^2 & \text{si}\quad l_1+l_2+L = 2g, \text{ pair.}\end{cases}$$

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2387 et **237**, 1953, p. 31.

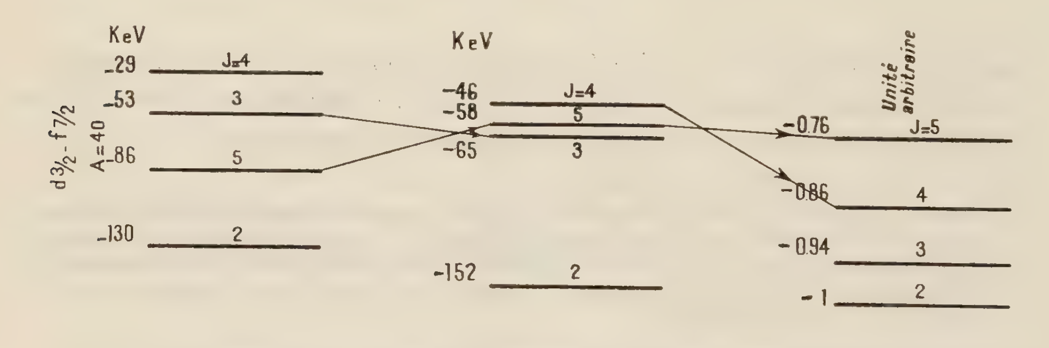
Les autres notations sont les mêmes que dans (I) et sont en général celles de G. Racah ([2]). (III) a d'ailleurs été obtenue en partant des formules données par cet auteur en couplage L — S, le passage de $j - j$ à L — S ne présente pas de difficulté si à la couche incomplète $[n_2, l_2, j_2 = l_2 - (1/2)]$ par exemple, on peut associer la couche complète $[n_2, l_2, j_2 = l_2 + (1/2)]$ déjà remplie, pour former $(n_2 l_2)$ où manque un nucléon (on suppose toujours le couplage spin-orbite indépendant de la distance au centre). Les carrés des coefficients de la transformation $j - j \rightarrow$ L — S, nécessaires au calcul des φ_{LS}, sont donnés par Pryce ([3]) par exemple.

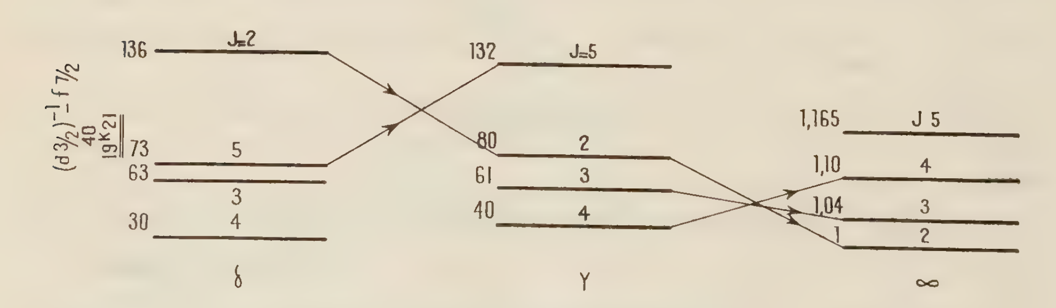
1° Dans le cas du potentiel de Yukawa les F^k, G^k sont toujours calculés par la méthode de Talmi.

2° Dans le cas du potentiel $V\delta$, (III) se simplifie, comme (II) précédemment, et devient

$$v_J = (c_1 + c_2) \sum_{LS} \varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J) G^L + (c_3 + c_4) \Pi \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2J+1} \frac{1}{2} C_{l_1 J l_2} G_J.$$

Nous donnons dans la figure ci-dessous, les résultats avec les trois types de potentiel de contact (δ), de Yukawa (Y) constant (∞), pour ${}^{40}K : (d_{3/2})^{-1} - f_{7/2}$





et, à titre de comparaison, pour la configuration $d_{3/2} - f_{7/2}$, A = 40. La forme

([2]) *Phys. Rev.*, **62**, 1942, p. 438.

([3]) *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 1952, p. 773.

exacte du potentiel a plus d'influence dans le cas $(d_{3/2})^{-1}-f_{7/2}$. Le niveau fondamental a bien un spin $J=4$, *valeur expérimentale*. Le moment magnétique, calculé avec la configuration $(d_{3/2})^{-1}-f_{7/2}$, a la valeur $-1,70$ magnétons nucléaires la valeur expérimentale étant $-1,30$. Bien que l'écart entre ces deux valeurs soit important, le résultat du calcul donne un argument décisif en faveur du couplage $j-j$, car si l'on prend la configuration $d^{-1}-f$ en couplage L — S, on obtient, dans toutes les hypothèses, des moments magnétiques positifs ([4]).

On a aussi étudié la configuration $p_{3/2}-(f_{5/2})^{-1}$ de ${}^{66}_{29}Cu_{37}$ en admettant que les calculs s'appliquent quand on remplace les couches par des sous-couches saturées, et on l'a comparée à $p_{3/2}-f_{5/2}$, $A=66$. Pour $p_{3/2}-(f_{5/2})^{-1}$, on a encore croisement des niveaux $J=2$ et $J=4$ entre les potentiels δ et γ bien que $A=66$. Ici, le niveau fondamental correspond à $J=1$ pour les deux configurations, ce qui semble conforme à l'expérience ([5]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La section efficace de la réaction $p(\pi^+, 2\pi^+)n$ au voisinage du seuil.* Note (*) de M. **Bernard d'Espagnat**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'élément de matrice G calculé dans une Note précédente ([1]) est introduit dans l'*équation de Heitler* du problème. Celle-ci est résolue, donnant, dans la limite des approximations utilisées, la section efficace.

La section efficace de la réaction est proportionnelle à $\left|\mathbf{R}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k}_i)\right|$ et celle de la diffusion élastique à $\left|\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i)\right|$, les $\mathbf{R}$ étant les solutions des *équations de Heitler*

$$(1)\qquad \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i) = \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i) + i\pi\sum_{\vec{k},\sigma}\mathbf{G}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k})\,\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}; \vec{k}_i)\,\rho.$$

$$(2)\qquad \mathbf{R}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k}_i) = \mathbf{G}_{++}(\vec{k}_1\vec{k}_2; \vec{k}_i) + i\pi\sum_{\vec{k},\sigma}\mathbf{G}_{+-}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k})\,\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}; \vec{k}_i)\,\rho.$$

Dans ces équations $\mathbf{G}$ signifie G pris entre des états satisfaisant à la conservation de l'énergie [$\mathbf{G}=-\mathbf{K}$, $\mathbf{K}$ étant la *matrice de réaction* de ([2])], $\rho\,d\omega$ est la densité des états $(\vec{k})$. Dans (1) et (2) on a omis un terme, dû aux états à deux mésons, qui au voisinage du seuil peut être négligé.

([4]) E. Feenberg, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1275.
([5]) L. W. Nordheim, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 322.

(*) Séance du 29 juin 1953.
([1]) B. d'Espagnat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 26, Note désignée par I.
([2]) B. Lippman et J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469.

On sait (²) que la forme même du développement obtenu en (I) pour $G^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k})$ rend immédiate la résolution de (1) : si l'on pose

$$(3) \qquad \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i) = \sum_{l\mathrm{J}} \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}(k_i; k_i) \sum_{\mathrm{M}} \mathcal{Y}^{\mathrm{M}}_{\mathrm{J}l\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_f}{k_f}, s_{fz}\right) \mathcal{Y}^{\mathrm{M}*}_{\mathrm{J}l\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_i}{k_i}, s_{iz}\right)$$

et si l'on porte (3) et le développement, analogue, obtenu pour **G** dans (1) on obtient, grâce à l'orthogonalité des $\mathcal{Y}$,

$$(4) \qquad \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}(k_i; k_i) = \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}(k_i; k_i) + i\pi \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}(k_i; k_i) \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}(k_i; k_i),$$

d'où

$$(5) \qquad \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}} \equiv (\pi\rho)^{-1} e^{i\delta^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}} \sin\delta^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}} \qquad \text{si} \qquad \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}} \equiv (\pi\rho)^{-1} \operatorname{tg}\delta^{\frac{3}{2}}_{l\mathrm{J}}.$$

En ce qui concerne (2), l'intégration sur les angles et la sommation sur s_z est de même rendue immédiate par l'usage de (3) et de [I (6)] :

$$(6) \qquad \mathbf{R}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k}_i) \approx \frac{ig\hbar k_2}{2\sqrt{\mathrm{V}}\,\mathrm{M}(\varepsilon_1 - \varepsilon_i)\sqrt{\varepsilon_2}} \frac{\mathrm{G}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_1; k_i)}{\mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)} \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)$$
$$\times \sum_{\mathrm{M}} \mathcal{Y}^{\mathrm{M}}_{\frac{1}{2}1\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_2}{k_2}; s_{fz}\right) \mathcal{Y}^{\mathrm{M}*}_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_i}{k_i}, s_{iz}\right) + \text{sym.},$$

$$(7) \qquad \frac{1}{2}\sum_{\sigma_i\sigma_f} |\mathbf{R}_{++}|^2 \approx \frac{g^2\hbar^2}{16\pi^2\mathrm{V}(2\mathrm{M})^2} \left(\frac{\vec{k}_2}{\varepsilon_2^{\frac{3}{2}}} + \frac{\vec{k}_1}{\varepsilon_1^{\frac{3}{2}}}\right)^2 \left|\frac{\mathrm{G}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(0; k_i)}{\mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)}\right|^2 \left|\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)\right|^2$$

Dans (6) ε_i et ε_1 sont les énergies totales du méson incident et d'un des mésons émergents. Noter l'association de deux $\mathcal{Y}$ de parité différente, due à la parité intrinsèque (—) du π incident.

La section efficace de la réaction s'obtient, de la manière connue, en multipliant (7) par la densité des états. Le facteur $(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)^2 (2\mathrm{M})^{-2}$ montre bien qu'il s'agit d'un effet de recul : les deux π^+ doivent avoir une tendance à partir dans la même direction. Le dernier facteur de (7) indique que la section efficace totale est proportionnelle à $\sin^2\delta_{0\frac{1}{2}}$, c'est-à-dire à la partie de la section efficace de diffusion élastique qui est due à l'onde S(I = 3/2). Cette proportionnalité n'est toutefois pas rigoureuse à cause de l'avant-dernier facteur de (7), lequel ne sera connu que par la résolution numérique de l'équation de Dyson [I, (4)]; un calcul numérique très grossier de la solution de cette équation intégrale nous donne à penser que ce facteur est de l'ordre de 1/4 à ces énergies. La section efficace totale, nulle au seuil, reste, au delà, très faible vis-à-vis de celle de diffusion élastique, ceci étant dû non seulement à la faible densité des états mais aussi au facteur $(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)^2 (2\mathrm{M})^{-2}$ de (7), lequel provient en définitive de

la nature pseudoscalaire du π. Sous ce rapport il n'y a pas de différence qualitative entre le résultat de la présente théorie et celui que donnerait la méthode habituelle de couplage faible. Il est vraisemblable que la création d'un nombre *pair* de mésons l'emporte lorsqu'elle est possible sur celle d'un nombre *impair*.

La présente théorie est, nous l'avons dit, basée sur une approximation assez critiquable [puisque, en particulier, elle ne peut tenir compte de l'émission *avant* diffusion (³)], il semble néanmoins qu'elle donne l'ordre de grandeur du phénomène. De plus il apparaît qu'elle permet d'obtenir quelque aperçu sur la manière dont les réactions du champ conditionnent les phénomènes multiples.

CHRONOMÉTRIE. — *Synchronisation par action directe sur le spiral.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. On connaît deux procédés pour entretenir ou synchroniser par des moyens mécaniques un système balancier-spiral. L'un d'eux consiste à donner un mouvement circulaire alternatif au point d'encastrement extérieur du spiral. Dans ce cas, la mise en équations est immédiate et la *Théorie Générale de la Synchronisation* de M. Haag (¹) s'applique sans difficulté. Aussi, je me contenterai, ici, d'indiquer les résultats numériques que j'ai obtenus et qui concernent un balancier équipant une montre de format 39 mm. L'échappement fournissant une amplitude de régime autonome de 180°, un déplacement du « piton » de 0,04 mm de part et d'autre de sa position moyenne communique au balancier, lors de la résonance, une amplitude synchrone de 290°. La limite de stabilité est atteinte lorsque le désaccord de fréquences entre l'oscillateur et le couple synchronisant atteint une valeur correspondant à un écart de marche de 28 minutes par jour.

2. Dans l'autre procédé le couple périodique est communiqué à l'oscillateur par une goupille qui périodiquement presse sur le spiral. Le mouvement alternatif de la goupille est commandé par un moteur synchrone. Pour étudier théoriquement ce dispositif de synchronisation il est nécessaire de reprendre la Théorie du Spiral en faisant intervenir les corrections apportées par le couple perturbateur provenant de la goupille. J'ai appliqué la méthode de l'*Énergie de Déformation* pour calculer les accroissements X', Y' et N' des composantes X et Y de la réaction d'encastrement et du couple d'encastrement N, sous l'influence de la réaction (X_1, Y_1) que la goupille exerce sur le spiral. Le moment résultant de cette dernière réaction par rapport à l'axe du balancier

(³) Phénomène qui, itéré comme en I, conduirait à des divergences, tout comme la diffusion élastique dans le cas $I = 1/2$.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(¹) *Ann. Écol. Norm.*, (3), 64, fasc. 4.

est désigné par N_1. Ces accroissements se calculent à partir de l'énergie de déformation W de la portion AS du spiral comprise entre le point d'encastrement extérieur A et le point de contact S de la goupille *g*. L'énergie W est calculée sur la forme que possède le spiral en première approximation (forces d'encastrement sur l'axe réduites à un couple). Les accroissements X', Y', N' sont donnés par :

$$\frac{LR^2X'}{EI} = -\frac{\partial W}{\partial X_1}, \qquad \frac{LR^2Y'}{EI} = -\frac{\partial W}{\partial Y_1}, \qquad \frac{2LN'}{EI} = -\frac{\partial W}{\partial N_1},$$

où L est la longueur totale du spiral, I le moment d'inertie à la flexion de la lame dont le module d'Young est E et où R est le moment d'inertie du spiral par rapport à l'axe d'oscillation.

3. La quantité la plus intéressante est naturellement le moment N' qui s'exprime également à partir des accroissements que subissent, sous l'action de la goupille *g*, les coordonnées du point du spiral avec lequel *g* est en contact. Si l'on désigne par r' l'accroissement, à partir de sa valeur en première approximation, de l'angle polaire de la tangente au point S, on a

$$N' = -\frac{EIr'}{L}.$$

Cette quantité r' introduit le glissement qui peut se produire entre g et le spiral, les calculs et la discussion deviennent alors extrêmement compliqués. Aussi j'ai d'abord envisagé le cas où l'amplitude de la goupille est nulle, on retombe alors sur la Théorie des Goupilles de Raquette dont les résultats essentiels avaient été présentés par M. Haag dans une Note déjà ancienne ([2]). J'ai donc retrouvé, en partant d'un point de vue plus général, ses résultats dont le plus important est *la possibilité de choisir le point de contact* S *sur le spiral de manière à éliminer tout glissement*. En prenant, comme point d'action de la goupille synchronisante, un tel point, le couple synchronisant est indépendant des inévitables variations du coefficient de frottement entre le spiral et la goupille, ce qui pratiquement est très avantageux, tant pour l'usure des organes en contact que pour la constance de l'amplitude et du déphasage dans le régime synchrone.

4. Dans ces conditions la *fonction perturbatrice* provenant de la goupille est

$$F = -\omega^2\left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\left[\frac{\sigma}{L}(\theta - \theta_1) + \frac{\beta A}{H}(\sin\alpha t - \sin\alpha t_1)\right]$$

où ω est la pulsation de l'oscillateur non perturbé, α celle du couple périodique, σ l'abscisse curviligne de S, V la forme adjointe à W, A l'amplitude du mouvement alternatif de la goupille, β le cosinus de l'angle formé par la normale en S au spiral et la trajectoire de *g*, H la projection du vecteur $\overrightarrow{GS}$

([2]) *Comptes rendus*, **190**, 1931, p. 576; J. Haag, *Théorie des Goupilles de Raquette*.

sur la tangente en S (G centre de gravité de l'arc AS), θ_1 l'élongation du balancier à l'instant t_1 où débute, pour la période considérée, le contact en S.

5. A partir de ces résultats il est possible d'étudier le régime synchronisé, mais les calculs des conditions de synchronisation et des conditions de stabilité ne sont praticables que lorsque le jeu entre la position moyenne de la goupille et le spiral à l'état naturel est nul. Les *fonctions associées* provenant du couple synchronisant sont alors données par

$$4\,X_s = \left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\left[\frac{\sigma y}{L} - \frac{\beta A}{H}\sin x\right],$$

$$4\,Y_s = \left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\frac{\beta A}{H}\cos x$$

où y représente l'amplitude du régime synchrone et x le déphasage entre l'oscillateur et le couple périodique.

On en déduit les équations de synchronisation $\Sigma X_i = 0$, $\Sigma Y_i = 0$, où les X_i et Y_i sont les fonctions associées provenant des différents couples perturbateurs, à savoir : couple synchronisant, couple moteur (échappement) ou couples résistants (frottements, entraînement du rouage).

ACOUSTIQUE. — *Jets d'eau sensibles au son.*

Note (*) de M. **Maurice Dubois**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les jets d'eau colorée sont issus de tubes capillaires cylindriques et s'écoulent en descendant verticalement dans l'eau d'un grand bac en verre. Les tubes sont coupés de telle manière que le rapport de la longueur au carré du rayon soit constant et égal à 2 000. Dans ces conditions, on obtient des vitesses égales d'écoulement avec des pressions égales.

Le son est émis par un téléphone placé verticalement près de l'orifice du tube dans l'eau. Il est produit soit par le secteur électrique lui-même, soit par un oscillateur basse fréquence; on dispose ainsi des fréquences : 50, 100, 300, 500, 1000, dont on essaye successivement l'efficacité sur chacun des cinq jets étudiés, en faisant varier aussi largement que possible la vitesse de sortie.

En partant d'une vitesse faible, la sensibilité apparaît d'abord pour les fréquences les plus basses : 50 et aussitôt, ou peu après, 100. Nous avons noté ci-dessous les vitesses minima donnant une perturbation observable, quoique peu considérable.

Pour des vitesses plus grandes, les jets de viennent sensibles à des fréquences plus élevées : 300 ou 500. En même temps le jet devient de lui-même ébouriffé à petite distance de l'orifice; la partie lisse, sur laquelle

(*) Séance du 6 juillet 1953.

apparaît le contraste appelé sensibilité, se raccourcit et la perturbation devient de moins en moins observable. Le phénomène est à peu près disparu pour les vitesses maxima notées : la partie lisse du jet est alors réduite à 12 mm pour le plus petit jet et 25 mm pour le plus gros.

Pour les gros tubes, ces vitesses dépassent notablement la vitesse critique, qui n'impose pas d'elle-même la turbulence. Pour les jets plus fins, la turbulence, sans avoir lieu dans le tube d'adduction, apparaît très près de l'orifice, ce qui fait arrêter les observations à des vitesses égales ou même inférieures à la vitesse critique.

Diamètre (mm).	Vitesse critique.	Vitesse maxima.	Fréquences maxima.	Vitesse minima.	Fréquences actives.
2	100	165	300	30	50
1,58	127	180	500	30	50
1,24	161	220	500	35	50-100
0,9	222	230	500	40	50-100
0,74	270	250	1000	50	50-100

Les conclusions que l'on peut dégager de l'ensemble de l'étude correspondent exactement à celles établies pour les jets gazeux sensibles :

1° Les jets sont sensibles dans un large domaine de vitesse s'étendant de la vitesse critique à des valeurs quatre ou cinq fois inférieures.

2° Pour les vitesses acceptables les plus basses, il n'y a pas de limite inférieure des fréquences actives, à condition qu'on fasse porter les observations sur une longueur de jet suffisante.

3° La limite supérieure des fréquences actives croît avec la vitesse du jet, et aussi avec sa finesse. La longueur V/N des sinuosités produites par le son de fréquence N sur le jet de vitesse moyenne V est habituellement supérieure à trois fois son diamètre, et jamais notablement inférieure à cette valeur. Pour le nombre « sans dimensions » V/ND la condition $V/ND = 3$ déjà énoncée pour les gaz, limite également ici les fréquences supérieures actives et permet de trouver par calcul : diamètre, vitesse et fréquence convenables.

Il y a entre les jets sensibles gazeux et liquides plus qu'une correspondance d'apparence, une réelle identité de phénomène. D'un fluide à l'autre, la comparaison doit porter sur la viscosité cinématique comme l'avait déjà prévu Rayleigh. Celle de l'eau est 13 fois inférieure à celle de l'air, d'où, pour un même tube, une limite supérieure des fréquences actives approximativement réduite dans le même rapport.

Pour la même raison, les résultats déjà obtenus pour le butane (1) se rapprochent plus de ceux obtenus pour l'eau que de ceux obtenus pour l'air.

(1) M. Dubois, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° **249**, 1951.

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de vibration de l'oxyde azoteux au voisinage de 4 μ.* Note de MM. **Gilbert Amat**, **Pierre Barchewitz** et Mme **Marie-Louise Grenier-Besson**, présentée par M. Jean Cabannes.

Poursuivant les recherches sur le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde azoteux N_2O [qui nous avaient précédemment permis d'observer entre 1,5 μ et 2,5 μ neuf bandes nouvelles de cette molécule (1)], nous avons étudié la région spectrale voisine de 4 μ. L'oxyde azoteux possède à 3,90 μ (2563,5 cm^{-1}) et à 4,06 μ (2461,5 cm^{-1}) deux bandes parallèles assez intenses observées par E. K. Plyler et E. F. Barker (2) et interprétées respectivement au moyen des transitions $2\nu_1$ et $\nu_1+2\nu_2$ ($00^00 \rightarrow 20^00$ et $00^00 \rightarrow 12^00$). La théorie prévoit dans cette région spectrale l'existence d'une autre bande parallèle correspondant à la transition $4\nu_2$ ($00^00 \rightarrow 04^00$). Bien qu'il s'agisse d'une troisième harmonique, cette bande doit être encore passablement intense par suite de la résonance de Fermi-Dennison existant entre les niveaux 20^00, 12^00 et 04^00, tous trois du type Σ^+. Cette bande $4\nu_2$, devant se trouver du côté des grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes $2\nu_1$ et $\nu_1+2\nu_2$, est située dans la zone d'absorption très intense du gaz carbonique atmosphérique vers 4, 2 μ (correspondant à la fondamentale ν_3 de cette molécule).

Nous avons pu observer l'enveloppe de la bande $4\nu_2$ de N_2O superposée à la structure fine de la fondamentale ν_3 du CO_2 atmosphérique, en utilisant un spectrographe à réseau (7500 traits/25,4 mm), cellule au tellurure de plomb refroidie à l'air liquide et optique de sel gemme. L'oxyde azoteux était contenu sous la pression atmosphérique dans une cuve de 100 cm de longueur. Le spectrographe avait été préalablement rempli d'oxygène pour diminuer la concentration du gaz carbonique atmosphérique.

L'étalonnage en nombres d'ondes a été effectué en utilisant les valeurs données par A. H. Nielsen et Y. T. Yao (3) pour les raies de vibration-rotation de la bande ν_3 du gaz carbonique. Ces valeurs ont été rapportées au vide (4). Nous avons pointé la lacune centrale de la bande $4\nu_2$ de l'oxyde azoteux à 2365,8 cm^{-1}. Cette valeur n'est pas en bon accord avec les valeurs (2315,7 cm^{-1} et 2343,7 cm^{-1}) que l'on peut déduire de l'une ou l'autre des deux formules théoriques proposées par G. et L. Herzberg (5) pour calculer les niveaux

(1) M. L. Grenier-Besson, G. Amat et P. Barchewitz, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1636.

(2) *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 1827.

(3) *Phys. Rev.*, **67**, 1945, p. 173.

(4) A. H. Nielsen et Y. T. Yao, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 825.

(5) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II, p. 278; G. Herzberg et L. Herzberg, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1551.

d'énergie de la molécule N_2O. Ce désaccord est dû au fait que les calculs de Herzberg ne tiennent pas compte de la résonance de Fermi-Dennison due à la dégénérescence accidentelle des niveaux.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les spectres d'absorption des alcools terpéniques aliphatiques dans l'ultraviolet de* 2000 *à* 2200 Å. Note de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Jean Cabannes.

On ne saurait utiliser les spectromètres photoélectriques à optique en quartz, entre 2000 et 2200 Å, qu'en tenant compte des apports de « fausse énergie ». Dans ces conditions, les alcools terpéniques aliphatiques ne présentent, entre ces longueurs d'ondes, aucune absorption sélective notable.

On sait que les bandes d'absorption principale des oléfines non conjuguées se trouvent dans la région de longueur d'onde comprise entre 1600 et 2 200 Å [1], que leur position et leur intensité sont déterminées par la nature et la répartition des substitutions portées par le chaînon éthylénique, l'accroissement du degré de substitution élevant la longueur d'onde [2]. On en déduit un procédé d'analyse structurale qui, concurremment à d'autres procédés (l'oxydation dégradative, les spectroscopies Raman et I. R.), peut rendre de grands services, en particulier en chimie terpénique où la détermination des squelettes carbonés est relativement aisée. Alors que l'étude de l'absorption exige, entre 1600 et 2000 Å, l'exécution des mesures dans le vide et, jusqu'à 1800 Å, l'usage de dispositifs peu répandus tels que les spectrographes à optique en CaF_2 ou à réseau, la plupart des laboratoires ne disposent actuellement que de spectrographes à optique en quartz, travaillant au-dessus de 1800 Å, ou, plus fréquemment, de spectromètres photoélectriques, également à optique en quartz, applicables dès 2000 Å.

On a cru pouvoir édifier aisément, grâce à ce dernier type d'appareils, une systématique empirique d'analyse structurale d'où ressortirait que les maxima d'absorption des liaisons éthyléniques bi-tri- ou tétra-substituées, se présenteraient entre 2000 et 2150 Å [3]. En fait, ainsi que plusieurs auteurs l'ont déjà avancé [4], il peut s'agir de fausses bandes d'absorption, résultant d'altérations du faisceau monochromatique, notamment par la diffusion, entraînant des apports dits de « fausse énergie » au détecteur, apports croissant rapidement avec la fréquence et dépendant non seulement de la qualité du solvant, mais aussi de l'appareil utilisé, de son entretien et de son usure.

---

(1) Carr et Walker, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 751; Price et Tutte, *Proc. Roy. Soc.*, A 174, 1940, p. 207; Platt et Klevens, *Rev. mod. phys.*, 16, 1944, p. 182.

(2) Habsall, *Chem. ind.*, 1951, p. 867; Bladon, Henbest et Wood, *Chem. ind.*, 1951, p. 866; *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 2737.

(3) Bladon, Henbest et Wood, *loc. cit.*

(4) Saidel, Goldfarb et Kalt, *Science*, 113, 1951, p. 683; Eglinton, Jones et Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2867.

Il est indispensable, lorsqu'on emploie des spectromètres photoélectriques entre 2000 et 2150 Å, de procéder à l'évaluation de la « fausse énergie » en recourant, par exemple, aux procédés usuels en spectroscopie I. R. ([5]), et dont l'application est facilitée par l'usage des tables de Opler ([6]). Des études de l'absorption par des alcools terpéniques aliphatiques illustrent particulièrement ces propos.

Celle du citronellol et du géraniol a été étudiée récemment par Bader ([7]) qui a constaté des bandes d'absorption à 2120 Å ($\log \varepsilon = 2,98$) et à 2150 Å ($\log \varepsilon = 3,25$) respectivement, mais il ne s'agissait pas de produits purs. Celle d'une préparation de citronellol a été rapportée par Bladon, Henbest et Wood ([8]), λ max = 2040 Å ($\log \varepsilon = 2,400$), sans correction des apports de « fausse énergie ». Il est par ailleurs connu que les préparations des alcools terpéniques aliphatiques peuvent être des mélanges d'isomères à terminaison isopropénylique (forme α) ou isopropylidénique (forme β) selon leurs origines et les traitements subis et comme on le démontre, soit par l'ozonolyse, soit par spectrométrie Raman ou I. R. ([9]). Étant donné que le passage de la forme α ($CH_2 = CR_2$) à la forme β ($CHR = CR_2$) est susceptible de provoquer des modifications de l'absorption, il est indispensable de connaître les isomères présents et leurs proportions éventuelles.

Tenant compte de tous ces faits, j'ai étudié, avec l'assistance technique de Mlle A. Gasser, du β-citronellol ([9]), un mélange d'α et de β-citronellol à 35 % environ de forme α ([9]), une préparation à 90 % d'α-citronellol réalisée selon Sutherland ([10]), du β-géraniol et du β-nérol régénérés de leurs diphényluréthannes ([11]), du β-linalol isolé par son dinitro-3, 5-benzoate ([9]). Nous avons fait usage d'un spectrophotomètre Beckman, type DU, n° 1972, muni d'une résistance de charge de 10 000 mégohms ([12]), et d'un spectrophotomètre Unicam, type SP. 500, n° 9227, dans les conditions réalisées par Saidel, Goldfarb et Kalt et par Eglinton, Jones et Whiting ([4]), en utilisant de l'alcool à 96 % possédant à 2050 Å, sous 1 mm, une transmittance de 55 %, et des cuves de 1 mm et de 5 mm. *Corrections faites, j'ai constaté que les alcools étudiés n'ont pas d'absorption sélective notable entre* 2010 *et* 2200 Å.

([5]) BRATTAIN, RASSMUSSEN et CRAVATH, *J. Appl. Phys.*, **14**, 1943, p. 418; NIELSEN et SMITH, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 1943, p. 609; FRY, NUSBAUM et RANDALL, *J. Appl. Phys.*, **17**, 1946, p. 158.

([6]) *J. opt. Soc. Am.*, **40**, 1950, p. 401.

([7]) *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1951, p. 1634.

([8]) *Loc. cit.*

([9]) NAVES, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, M, p. 506.

([10]) *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 2385.

([11]) NAVES et ARDIZIO, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2433.

([12]) SAIDEL, GOLDFARB et KALT, *loc. cit.*

SPECTROSCOPIE. — *Mesure de l'indice du sélénium amorphe entre* 5 *et* 15 μ. Note de M. **Lucien Henry**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'indice du sélénium a été déterminé dans le très proche infrarouge à 0,819 et à 1,014 μ, par Gebbie et Saker [1] par la méthode du prisme au minimum de déviation avec une précision de ± 0,005. Nous avons effectué des mesures entre 5 et 15 μ en utilisant des interférences produites par des lames minces dont l'épaisseur est déterminée de la façon suivante :

Si une lame a quelques centimètres carrés de surface et une épaisseur de quelques microns, sa masse est de quelques centigrammes et une microbalance permet de la déterminer avec une précision relative supérieure à celle avec laquelle la surface de la lame est connue. D'autre part, les positions des maxima et minima des franges d'interférence sont pointées avec une précision relative de 1/200ᵉ. Il en résulte une erreur relative de l'ordre de 1/100ᵉ sur l'indice.

On admet que la densité des lames minces de sélénium est la même que celle de la variété amorphe rouge, densité que nous avons prise égale à 4,30.

Préparation des lames. — Dans un vide de 10^{-4} mm de mercure, on évapore simultanément du sélénium sur une lame de clinquant préalablement pesée et sur une fine pellicule de collodion tendue sur un cadre (la lame de clinquant et le cadre étant disposés symétriquement au-dessus du creuset d'évaporation). L'augmentation de poids du clinquant permet d'atteindre l'épaisseur du sélénium déposé. On a vérifié que l'épaisseur était la même sur le clinquant et la pellicule de collodion en pesant également la couche de sélénium sur collodion pour quelques échantillons. D'autre part, on s'est assuré par la méthode interférentielle que la couche était homogène.

Les couches de collodion employées présentent les teintes grises de Newton à centre noir. Elles ont par conséquent des épaisseurs de l'ordre de 500 Å et ne perturbent pas les mesures : en dissolvant le collodion, les franges ne se déplacent pas.

Observation des franges. — Les franges sont observées, soit par transmission, soit par réflexion, en lumière convergente. L'ordre d'interférence étant très faible, compris entre 2 et 8, il en résulte que même un faisceau ouvert à *f*/5 donne des franges très contrastées.

Résultats numériques. — L'indice varie de 2,42 ± 0,02 à 2,38 ± 0,02 entre 5 et 15 μ pour le sélénium fraîchement préparé. Nous avons observé que les franges se déplacent notablement quand l'échantillon vieillit;

---

(1) *Proc. Phys. Soc.*, B 64, 1951, p. 360.

ce déplacement est lié à la transformation lente du sélénium amorphe rouge en sélénium gris. Il se traduit, pour des mesures faites 60 jours après la préparation des lames, par une augmentation apparente de l'indice de 0,04.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesures d'intensité et de largeur de raies d'absorption dans l'infrarouge. Variation avec la pression.* Note de Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il a été proposé dans une Note précédente (¹) une formule pour représenter l'absorption d'un gaz dans l'infrarouge en fonction de la longueur absorbante. On peut en déduire plusieurs méthodes de mesures d'intensité et de largeur des raies. On discute ici la validité de ces mesures et l'on étudie la variation des grandeurs considérées avec la pression.

Nous avons vu (¹) que l'absorption, au centre d'une raie, était représentée avec une bonne approximation par la formule

$$(1)\qquad z^2 = \frac{\pi\Delta x}{2}\left[1 - e^{-\frac{2x}{\pi\Delta}}\right] \qquad \text{où} \quad z = a(1-\mathrm{T}),$$

a étant la largeur de la fente dans le spectre et T la transmission, $x = \alpha l$, α étant l'intensité de la raie et l la longueur absorbante; Δ est la demi-largeur de raie de Lorentz. La formule comportant deux inconnues, Δ et α, il est commode, pour mesurer α, de supposer x petit et d'effectuer un développement en série du deuxième facteur :

$$(2)\qquad \frac{z}{l} = \alpha - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 l}{\pi\Delta} + \frac{5}{24}\alpha^3\frac{l^2}{(\pi\Delta)^2} - \ldots.$$

En se plaçant dans certaines conditions tous les termes à partir du deuxième tendent vers zéro et z/l tend vers α.

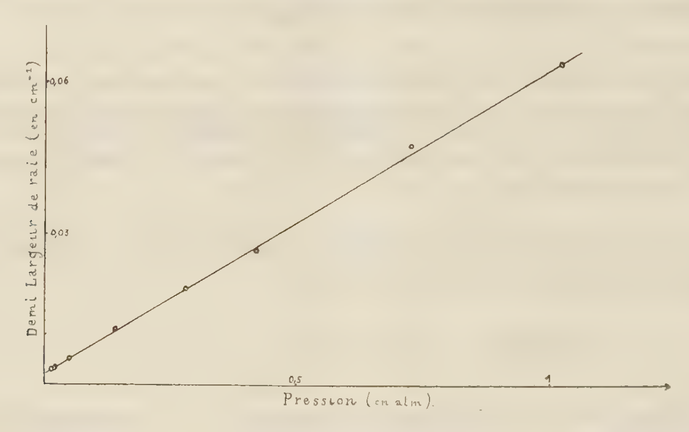
1. Étude des conditions d'extrapolation. — *a. A longueur nulle.* — Pour conduire à une bonne valeur de α, l'équation (2) doit être linéaire pour la plus petite valeur de l utilisée et par suite le troisième terme négligeable par rapport au deuxième. Le rapport de ces deux termes s'écrit $\mathrm{R} = 0,42(\alpha l/\pi\Delta)$. On prendra l tel que l'on ait $\mathrm{R} < 0,1$ par exemple. Supposons que nous opérions avec le gaz pur à la pression p. On a

$$(3)\qquad \alpha = \mathrm{I}p$$

et en première approximation $\Delta = \Delta_0 p$, si p n'est pas trop petit, et $\mathrm{R} = 0,42(\mathrm{I}l/\pi\Delta_0)$. La valeur de l que l'on doit atteindre se trouve donc déterminée pour une raie donnée, et ne dépend pas de la pression. Or, avec la pression diminue l'absorption.

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2049.

Si l'on fait décroître la pression, il arrivera un moment où l'absorption ne sera plus visible avec les longueurs absorbantes que l'on doit utiliser. Le calcul montre et l'expérience confirme que ce résultat se produit aux alentours de $p = 0,3$ atm, dans le cas de la bande fondamentale de CO. Au-dessous de cette valeur les deux conditions deviennent incompatibles. *Il est impossible de mesurer l'intensité d'une raie par extrapolation à longueur nulle, dans le cas d'un gaz pur, si la pression de ce gaz est trop petite.*



b. A pression nulle. — L'équation (2) peut s'écrire en tenant compte de (3) :

$$(4) \qquad \frac{z}{pl} = 1 - \frac{1}{2}\Gamma^2 \frac{pl}{\pi\Delta} + \frac{5}{24}\Gamma^3 \left(\frac{pl}{\pi\Delta}\right)^2 - \dots$$

Lorsque p tend vers zéro, Δ tend vers une limite non nulle, mais très petite Δ_d. La série est donc encore convergente théoriquement; mais en pratique, nous intéressent seulement les valeurs de p pour lesquelles l'absorption quoique faible reste mesurable. On aboutit alors au résultat suivant : *en général z/pl ne tend pas vers* 1 *quand p tend vers zéro, et il est impossible de mesurer l'intensité d'une raie par extrapolation à pression nulle.* On peut montrer que la méthode est toutefois applicable dans le cas d'un spectrographe à très grand pouvoir dispersif en prenant une fente fine couvrant juste la raie.

c. A pression partielle nulle. — Les difficultés précédentes sont levées si l'on ajoute au gaz absorbant un gaz étranger non absorbant de manière à garder la pression totale P constante. Dans ces conditions Δ reste fixe et l'on peut extrapoler à pression partielle nulle sans aucune difficulté, à condition, comme dans *a*, que P possède une valeur assez grande. Nous avons mesuré dans ces conditions l'intensité des raies de la bande fondamentale de CO et avons trouvé que la relation (3) était bien vérifiée.

2. MESURE DE Δ. — Revenons à la formule (1) et supposons x assez grand pour que le deuxième facteur soit peu différent de 1. On a alors

$$(5) \qquad z^2 = \frac{\pi\,\Delta\alpha\,l}{2}.$$

Cette formule permet de calculer Δ puisque α a été mesuré par une des méthodes précédentes. Nous avons effectué le calcul dans le cas de la bande fondamentale de CO et pour différentes pressions. La figure montre le résultat obtenu : Δ est une fonction linéaire de P :

$$\Delta = 0{,}060\,P + 0{,}0020,$$

P étant exprimé en atmosphères et Δ en cm^{-1}. Pour des pressions assez grandes Δ est sensiblement proportionnel à P. Pour P petit, Δ tend vers une limite, non nulle, comprise entre 0,0020 et 0,0030 cm^{-1}, et qui concorde précisément avec celle que le calcul donne pour la demi-largeur Doppler, 0,0027 cm^{-1}.

SPECTROGRAPHIE. — *Analyse spectrographique qualitative de quelques squelettes calcaires fabriqués par les êtres vivants. Tableau de comparaison.* Note de M[lles] **Raymonde Lagrange** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'analyse spectrographique d'émission permet de déceler et d'identifier certaines impuretés présentes dans les calcaires élaborés par les êtres vivants (Mg, Sr, Si, P, etc.). Il semble possible, par comparaison avec d'autres méthodes, de donner quelques indications concernant leur ordre de grandeur.

Les squelettes ou concrétions calcaires fabriqués par les êtres vivants, animaux ou végétaux, ne sont jamais chimiquement purs.

Les spectres d'arc de ces calcaires, pris entre électrodes de charbon, ont été examinés dans la région comprise entre 2 300 et 5 900 Å et nous ont permis de déceler, sur une très faible quantité de matière, les traces de certains métaux et de quelques métalloïdes (Si, P). Après avoir observé un assez grand nombre d'échantillons, nous avons comparé nos résultats d'une part à ceux obtenus par l'étude aux rayons X et aux rayons infrarouges et d'autre part à des analyses chimiques quantitatives effectuées antérieurement; cela nous a permis d'établir un tableau donnant, approximativement, les ordres de grandeur des impuretés contenues dans ces calcaires.

Les principaux corps contenus dans les calcaires étudiés se répartissent comme suit :

Mg, toujours présent;

Sr, très fréquent;

Al, fréquent, en quantités parfois appréciables;

Fe, Mn, souvent présents, mais en faible quantité;

Ti, Pb, n'ont été décelés que dans un nombre restreint d'espèces;

Sn, traces très faibles dans *Lophoseris* (Madréporaire);

Cu, traces très faibles dans les cystolithes de *Ficus*;

Ba, non décelable, sauf dans une concrétion de bois d'*Iroko* (Moracée).

		Mg	Sr	Al	Fe	Mn	Pb	Ti	P	Si	
Foramin.	Alvéoline	++	+	—	—	.	o	o	o	+?	calcite
Coelentérés	Millepora	++	—	.	o	o	o	o	o	?	aragonite
	Lophoseris	++	+	+	.	—	.	—	o	—	aragonite
	Porites	+	++	+	.	.	o	.	o	++	aragonite
	Gorgone	++	—	—	?	o	o	o	++	?	calcite
Echinod.	Echinus	++	++	.	o	.	o	o	o	.	calcite
Mollusques	Vermet	+	+	—	?	.	.	o	o	?	aragonite
	Anomya	+	+	—	.	.	.	o	o	+	calcite
	Buccin	—	+	.	.	o	o	o	o	—	aragonite
	Seiche	+	+	—	.	.	o	o	o	.	aragonite
Crustacés	Maïa	++	+	?	?	o	o	o	++	o	c. amorphe + calcite
	Homard	++	—	—	?	o	o	o	++	?	c. amorphe + calcite
	Balane	++	—	+	?	?	o	o	o	?	calcite
Algues calcaires	Lithothamnium	+++	—	—	.	—	o	o	o	?	calcite
	Coralline	++	—	—	?	—	.	o	o	?	calcite
	Halimeda	++	—	+	—	?	?	.	o	—	aragonite
	Galaxaura	++	++	—	.	.	o	o	o	—	aragonite
Moracées	Ficus (cystol.)	++	+	—	—	.	o	—	o	++	c. amorphe
	Iroko (concr^n.)	++	+	.	o	+	o	.	o	.	calcite
		Mg	Sr	Al	Fe	Mn	Pb	Ti	P	Si	
	Lim. sensibil.	$10^{-6}/10^{-5}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-3}/10^{-2}$	$10^{-4}/10^{-3}$	

Signes conventionnels utilisés dans le tableau :

o, inférieur à la limite de sensibilité pour la méthode employée;
?, de l'ordre de la teneur de cet élément dans les charbons utilisés;
., traces très faibles (*voir* dans le tableau les limites de sensibilité admises, variables suivant les éléments);
—, traces (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3});
+, quantités plus appréciables (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2});
++, de l'ordre de 1 à 10 %;
+++, au delà de 10 %.

Il nous paraît intéressant de noter le point suivant : cherchant à obtenir *in vitro*, pour les comparer aux calcaires d'origine biologique, les différentes variétés de carbonate de calcium sous des formes aussi exemptes d'impuretés que possible, nous les avons préparées par double décomposition, à partir de chlorure ou d'acétate de calcium et de carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, et nous les avons examinées par la méthode spectrographique. Nous avons constaté, d'une part, que l'entraînement des impuretés des réactifs est plus marqué dans le cas de la précipitation du carbonate de calcium sous forme colloïdale et, d'autre part, que le cation du carbonate soluble employé est présent, quel qu'il soit, dans le précipité à une teneur d'environ 10^{-3}, ce nombre ayant été précisé, pour le cation NH_4^+, par une analyse effectuée par Mlle Rouvillois. Dans ces conditions, il semble qu'on puisse tenir pour négligeable la proportion des sels doubles éventuellement formés pendant la préparation des carbonates de référence.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'estimation du paramètre de forme du spectre d'énergie des électrons de désintégration des mésons* μ. Note (*) de Mme **Jacqueline Jouvin**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

A l'aide d'une transformation systématique du spectre théorique de L. Michel (1) l'adaptant aux conditions expérimentales de mesure des énergies par diffusion multiple, on propose une estimation du paramètre ρ et l'on évalue sa précision.

L. Michel (1) propose la formule théorique suivante pour le spectre différentiel d'énergie des électrons de désintégration des mésons μ.

$$\gamma(u)\,du = \frac{4}{3}\Big[(9-6\rho)\,u^2-(9-8\rho)\,u^3\Big]\,du$$

où $u=\varepsilon/w$ est le rapport de l'énergie d'une particule à l'énergie limite; ρ le paramètre à estimer.

L'équation ($\mathcal{L}$) du maximum de vraisemblance peut être résolue par approximations successives. D'autre part, on peut appliquer l'estimation par les moments (Bramson et al) (2). Soit m_k le moment d'ordre K et $\sigma_0^2(\hat{\rho})$ la variance sur l'estimation de ρ à partir de ce moment :

$$m_k = l(k)\,(9+2k\rho) \qquad \text{et} \qquad \sigma_0^2(\rho)=\frac{1}{n}\left[-\rho^2+[a(k)-9]\left(\frac{\rho}{k}+\frac{9}{4k^2}\right)\right]$$

Donc : 1° suivant ρ l'ordre du meilleur moment est variable; 2° pour toute

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Nature*, **163**, 1949, p. 959; *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 1950, p. 514.

(2) Bramson, Seifert and Havens, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 304-308.

valeur de $\rho < 0,6$, il existe un moment approchant la variance minimum, son ordre croît quand ρ décroît.

Mais les mesures d'énergie par mesure de la diffusion multiple des électrons dans les plaques photographiques sont entachées d'erreurs qui souvent dépassent 10 à 15 %. Alors l'ordre élevé du « meilleur moment », et *a fortiori* le calcul de la solution de ($\mathcal{L}'$) donnent un grand poids aux plus hautes énergies, et l'estimation de ρ par ces méthodes n'a plus grand sens. Il faut tenir compte d'une distorsion du spectre théorique due à ces erreurs. Les mesures de diffusions multiples couramment utilisées conduisent à la somme de N quantités, laquelle suit approximativement une loi de χ^2 à t degrés de liberté. Admettant cette distribution, O'Ceallaigh [3] a calculé la distribution de probabilité conditionnelle de l'énergie apparente E des particules d'énergie vraie ε

$$P_\varepsilon(E)\,dE = \frac{2\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{t}{2}}}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}\,\varepsilon^{-1}\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{t+1} e^{-\frac{N}{2}\frac{\varepsilon^2}{E^2}}\,dE$$

et le spectre différentiel $g(s)\,ds$ des énergies apparentes dans la théorie de Michel [en posant $s = E/W$ et $I(u, p) =$ fonction Γ incomplète selon la notation de K. Pearson].

$$g(s)\,ds = \left\{\begin{array}{l} \frac{4}{3}(9-6\rho)\left(\frac{N}{2}\right)^{-\frac{3}{2}} s^2 \frac{\Gamma\left(\frac{t+3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}\, I\left[\frac{\frac{N}{2}s^{-2}}{\sqrt{\frac{t+3}{2}}}, \frac{t+1}{2}\right] \\ -\frac{4}{3}(9-8\rho)\left(\frac{N}{2}\right)^{-2} s^3 \frac{\Gamma\left(\frac{t+4}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}\, I\left[\frac{\frac{N}{2}s^{-2}}{\sqrt{\frac{t+4}{2}}}, \frac{t+2}{2}\right] \end{array}\right\} ds$$

Les deux termes de la distribution théorique de Michel sont ainsi affectés de facteurs correctifs qui sont pratiquement nuls jusqu'à $s = 0,7$ (t est très peu plus petit que N) et qui provoquent un étalement du spectre expérimental vers les hautes énergies.

Les calculs de la solution de l'équation du maximum de vraisemblance sont très longs. Mais les moments du spectre « expérimental » sont liés simplement à ceux du spectre « théorique ».

Soient M_k et $\sigma^2(\rho)$ les moments d'ordre k et la variance sur l'estimation de ρ par ces moments, du spectre expérimental, on trouve :

$$M_k = L(k)(9 + 2kl) \qquad \text{où} \qquad L(k) = l(k)\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{k}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{t-k}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}$$

([3]) Communication privée.

et

$$\sigma^2(\rho^1) = \frac{1}{n}\left[-\rho^2 + (A(k) - 9)\left(\frac{\rho}{k} + \frac{9}{4k^2}\right)\right] \quad \text{où} \quad A(k) = a(k)\frac{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)\Gamma\left(\frac{t}{2} - k\right)}{\Gamma\left(\frac{t-k}{2}\right)}.$$

On est ainsi amené aux conclusions suivantes :

1° Les résultats obtenus (ordres successifs des meilleurs moments, variation de leur précision), ont la même allure que dans le cas théorique.

2° Les facteurs correctifs voisins de 1 ont pour effet de baisser l'ordre du meilleur moment correspondant à chaque valeur de ρ, d'un nombre d'autant plus grand que ρ est petit [ce qui résulte de la forme de $(\mathcal{L})$].

3° La dispersion statistique sur chaque énergie mesurée par diffusion multiple peut atteindre 30 %. On voit malgré cela que la perte d'information sur ρ introduite par cette dispersion est faible. Cela vient de la régularité du processus d'estimation utilisé.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le phénomène de tripartition à troisième fragment de court parcours.* Note (*) de MM. **Hubert de Laboulaye**, **Christophe Tzara** et Mme **Janine Olkowsky**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On admet généralement deux modes distincts de tripartition des noyaux fissiles. D'une part on observe l'émission d'une troisième particule légère de long parcours (particule α de 20 cm environ de parcours dans l'air à 15° C/76 cm de Hg, fréquence 1/400 fissions); d'autre part les auteurs (1), (2), (3), et (4) signalent l'émission d'une troisième particule, également légère, mais de court parcours (masse de 4 à 13, moins de 1 cm d'air, fréquence 1/80 fissions). L'existence de ce dernier phénomène a été mise en doute par Marshall (5); très récemment Demers (6) a conclu dans le même sens. La présente étude concerne ce second mode de tripartition.

Nous avons employé la technique de la chambre de Wilson à autocommande interne (7) et (8). Cette méthode présente l'avantage d'un très haut rendement en photographies utiles. De plus, comme nous l'avons

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) Tsien San-Tsiang, Ho Zah-Wei, R. Chastel et L. Vigneron, *J. Phys. Rad.*, 9, n° 6, p. 165.

(2) J. M. Cassels, J. Dainty, N. Feather et L. L. Green, *Proc. Roy. Soc.*, 191, (A), p. 428.

(3) L. L. Green et D. L. Livesey, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 241, (A), p. 323.

(4) K. W. Allen et J. T. Dewan, *Phys. Rev.*, 82, p. 527.

(5) *Phys. Rev.*, 75, p. 1339.

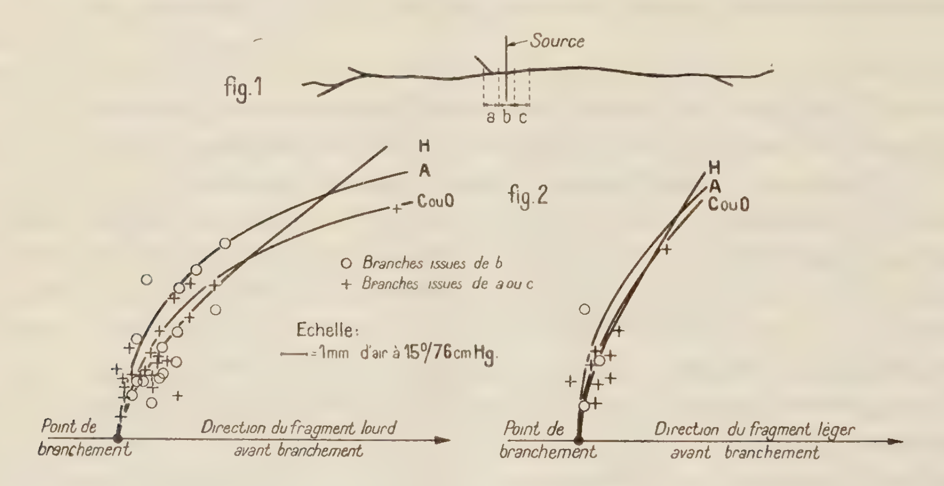
(6) *Canad. J. Phys.*, 31, n° 1, p. 78.

(7) M. J. Cohen, *Rev. Sc. Instr.*, 22, p. 966.

(8) H. de Laboulaye, C. Tzara et J. Studinovski, *J. Phys. Rad.*, 13, n° 6, 1952, p. 359.

montré (8), elle définit la « date » d'un événement à 10^{-4} s près. La chambre est remplie d'un mélange à 30 cm de Hg d'argon et d'alcool isoamylique. La source d'uranium naturel de 10 μg/cm² a été obtenue par évaporation sous vide et dépôt sur un support de formvar de 20 μg/cm².

Le premier travail consiste à distinguer les fragments de tripartition des noyaux ambiants projetés par les fragments de fission au voisinage de l'origine. Le lieu de la fission n'étant connu qu'avec une précision limitée, nous définissons le long des trajectoires des segments dont les uns contiennent certainement le point de fission, les autres certainement pas. Les branches issues de ces derniers ne peuvent être que des chocs, celles issues des premiers sont soit des chocs, soit des fragments de tripartition. Nous comparons les caractéristiques des branches issues des segments des deux types. L'existence des tripartitions à court parcours doit se manifester lors de cette comparaison. Nous avons choisi trois segments égaux adjacents assez petits pour que la fréquence des chocs y soit inférieure à la fréquence de tripartition à court parcours communément admise : le segment *b* est centré sur la source, les deux autres sont de part et d'autre, *a* sur le fragment court, *c* sur le fragment long (*fig.* 1).



Nous comparons : 1° le nombre de branches N_a, N_b, N_c plus longues que 0,2 cm d'air normal issues des segments *a*, *b*, *c*; 2° leur distribution de parcours; 3° leur corrélation parcours-angle d'émission. Nous éliminons de la statistique les tripartitions à troisième fragment de long parcours.

1° *Fréquence.* — Si l'on admet que la probabilité de choc varie peu le long des trajectoires des fragments près de leur origine (9) et (10), parmi les

(9) K. J. Broström et T. Lauritsen, *Det. Kgl. Danske Videns. Selskab.* (*Mat. Fys. Med.*, 18, n° 4).

(10) *Det. Kgl. Danske Videns. Selskab.* (*Mat. Fys. Med.*, 18, n° 8).

branches issues du segment b on doit compter un nombre de reculs sensiblement égal à $(N_a + N_b)/2$.

Sur $N = 2\,961$ fissions nous trouvons $N_a = 31$, $N_b = 24$, $N_c = 11$, La fréquence des tripartitions à court parcours est donc environ :

$$\frac{1}{N}\left(N_b - \frac{N_a + N_c}{2}\right) = 1 \pm 3 \quad \text{sur } 1\,000 \text{ fissions.}$$

Nota. — Le nombre $N_a + N_c$ trouvé concorde avec un résultat expérimental similaire de Bøggild ([9]) et la valeur N_a/N_c avec celle donnée par une formule théorique de Bohr ([10]).

2° *Parcours.* — La distribution des parcours des branches issues de a et c est semblable à celle des branches issues de b.

3° *Angles d'émission.* — Des lois des chocs élastiques et des courbes parcours-énergie on déduit les lieux géométriques des extrémités des reculs des noyaux H, C, O, A. Les courbes tracées (*fig.* 2) correspondent aux chocs par des fragments lourds et légers de vitesses initiales et masses les plus probables. Elles se rassemblent en deux faisceaux assez étroits. Si nous reportons sur ce graphique les extrémités de toutes les branches observées, nous constatons que les points expérimentaux se groupent autour de ces faisceaux. La dispersion est la même pour a et c que pour b.

Les trois observations ci-dessus montrent de façon concordante que les trajectoires courtes issues de l'origine de la fission peuvent être considérées comme dues à des atomes projetés et que le phénomène de tripartition à troisième fragment de court parcours, à supposer qu'il existe, a une probabilité au moins dix fois plus faible que celle indiquée dans la bibliographie.

RADIOACTIVITÉ. — *Étude sur le ^{65}Zn au compteur proportionnel.* Note (*) de M. **Paul Avignon**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le ^{65}Zn a déjà fait l'objet de nombreuses études par des méthodes variées. Le schéma de désintégration (*fig.* 1) étant, semble-t-il, fixé, l'effort porte sur le caractère de la transition entre états fondamentaux, soit par le rapport capture K/émission β^+, soit par la forme du spectre β^+.

J. Townsend ([1]) a obtenu au compteur proportionnel en travaillant avec une source sous forme gazeuse, une valeur du rapport capture K/β^+ qui s'écarte notablement de la moyenne des mesures récentes effectuées par d'autres méthodes.

Nous avons repris ce travail un peu différemment :

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Thèse*, Washington.

Dispositif expérimental. — La source est placée sur un film de polyvynil d'épaisseur voisine de 1 mg/cm² au bout d'une sonde à l'intérieur du compteur. Cette sonde est portée au potentiel nécessaire pour ne pas perturber le fonctionnement du compteur. Un champ magnétique coaxial au compteur et d'environ 2 000 gauss enroule les électrons dans le volume utile du compteur.

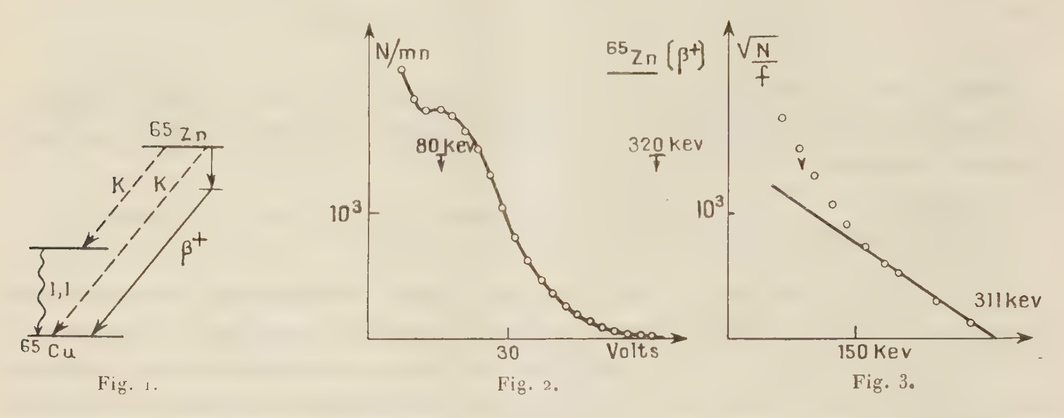


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Le gaz de remplissage est soit l'Argon, soit le Xénon à des pressions variables. L'efficacité du compteur pour le rayonnement K du cuivre est 100 % avec un remplissage de Xe à la pression atmosphérique.

On utilise un amplificateur de 10 Mc que nous avons réalisé d'après un schéma communiqué par le Professeur Baldinger de Bâle et un analyseur d'impulsions du C. E. A.

Mesures. — D'une part on analyse le spectre β^+ en énergie (Fig. 2 et 3). On trouve une limite supérieure de 311 keV $\pm$ 10, qui est en bon accord avec les valeurs obtenues au spectrographe : par exemple, T. Yuasa ([2]) donne 320 keV $\pm$ 5 et M. Sakaï et P. Hubert ([3]) 327 keV $\pm$ 3. Au-dessous de 150 keV, les électrons sont plus abondants que pour un spectre permis.

D'autre part, on mesure l'intensité des photons X émis par la source, en variant la nature du gaz de remplissage et la pression. Nous avons préféré ne pas passer directement par les électrons Auger, car le dispositif de sonde risque de perturber les électrons d'énergie inférieure à 10 keV émis par la source elle-même.

Nous avons pris pour rendement de fluorescence la valeur 42 %. On obtient finalement pour le rapport capture K (totale)/émission β^+ la valeur 32,5.

En prenant 54 % pour fraction de capture aboutissant à l'état fondamental du ^{65}Cu, le rapport capture K/β^+ qu'on en déduit pour la transition entre états fondamentaux est 17,5 $\pm$ 2, la théorie ([4]) prévoyant $\sim$18 pour une transition $\Delta l = 2$, $\Delta J = 1$.

([2]) *Physica*, **18**, n° **12**, 1267.

([3]) *Comptes rendus*, **236**, 1951, p. 1249.

([4]) R. Bouchez, *Physica*, **18**, n° **12**, p. 1188.

Cette valeur expérimentale est inférieure à celle obtenue par N. Perrin (5) et dans une moindre mesure celle de Sakaï et Hubert (3) mais se recouvre avec celles de T. Yuasa (2), J.-K. Major (6), L. R. Zumwalt (7) notamment.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation du sulfate ferreux en solution sulfurique par le rayonnement du radon et du dépôt actif.* Note (*) de M. **Marc Lefort**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'oxydation du sulfate ferreux en solution sulfurique 0,8 N par les rayons X et γ est certainement l'une des réactions radiochimiques les plus étudiées et plusieurs dizaines de publications existent à ce sujet. Par contre, l'action des rayons α sur ce système a donné lieu à beaucoup moins de recherches. C. Nurnberger (1) a utilisé les rayons α du radon mais les résultats qu'il indique ne semblent pas très clairs. N. Miller et J. Wilkinson (2) ont récemment étendu aux rayons α du polonium, la soigneuse étude qu'ils avaient faite avec les rayons X et γ en vue d'une dosimétrie chimique. Les travaux de M. Haïssinsky et Mme Anta (3) confirment leurs résultats. Nous avons fait un certain nombre d'expériences avec le radon et son dépôt actif dissous dans les solutions selon une technique utilisée déjà pour l'eau pure et différentes solutions (4). La contribution des rayons $\beta + \gamma$ du dépôt actif, bien que faible du point de vue énergie absorbée (environ 8 à 10 %) n'est pas négligeable du tout pour l'oxydation du fer ferreux, étant donné le rendement très élevé de celle-ci. [G varie en présence d'air entre 15,5 et 20,7 mol oxydées par 100 eV absorbés selon les auteurs (2)].

Les résultats que nous allons indiquer sont dus à l'absorption totale des rayons α et β et partielle des rayons γ. Il en résulte une densité d'ionisation probablement légèrement plus uniformément répartie que celle obtenue par exemple avec les rayonnements α du polonium. Les résultats des expériences peuvent se résumer ainsi :

L'oxydation du sulfate ferreux peut se faire jusqu'à disparition complète du fer de valence II et la courbe de formation de sel ferrique en fonction de la dose est une droite. Le rendement, indépendant de la concentration en fer entre 10^{-4} et 10^{-2} M, est égal à $G = 7,5$ pour les solutions saturées d'air.

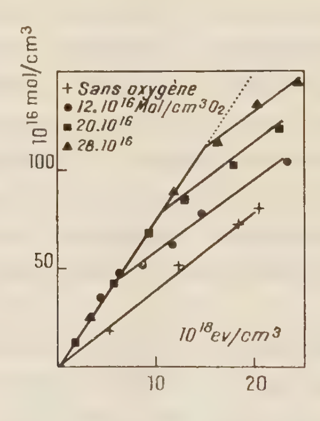
(5) *J. Phys. Rad.*, 14, 4, p. 273.
(6) *Thèse*, Paris 1951.
(7) *Plutonium Proj. Rep.*, n° 432, 1947 ; p. 54.

(*) Séance du 6 juillet 1953.
(1) *J. Phys. Chem.*, 38, 1934, p. 47.
(2) *Disc. Far. Soc.*, n° 12, 1952, p. 56 et 110.
(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1161.
(4) M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 635.

Aucune réduction de sulfate ferrique n'a pu être observée, mais on a formation d'eau oxygénée avec un rendement plus fort que dans l'eau pure ($G = 1,6$ au lieu de $0,9$). Par contre, si l'on complexe le fer à l'état d'orthophénantroline ferrique, on observe une réduction par les rayons α avec un rendement d'ailleurs beaucoup plus faible que dans le cas des rayons γ : $G_\alpha = 0,95$ au lieu de $G_\gamma = 10$ (5).

En absence d'air, le rendement de l'oxydation est différent de celui obtenu en présence d'air. $G = 4,0$. Le rapport $G_{air}/G_{sans\ air} = 7,5/4,0 = 1,9$ est inférieur à celui obtenu pour les rayons X [2,7 d'après C. B. Amphlett (6)], mais reste cependant supérieur à l'unité.

Ces résultats semblent en accord avec ceux cités précédemment (2), (3), sur les rayons α du polonium si l'on tient compte du rayonnement $\beta + \gamma$ absorbé par la solution. En prenant $G_{\beta\ air} = 20,6$ et $G_{sans\ air} = 8,0$ (7) on trouve que la part d'oxydation due aux seuls rayons α se ferait avec un rendement $G_\alpha = 6,2$ en présence d'air et $G_\alpha = 3,7$ en absence d'air.



L'effet de l'oxygène a été étudié de façon plus détaillée en mesurant les quantités d'oxygène dissoutes dans les solutions avant l'irradiation en ampoules fermées. On a ainsi opéré avec des concentrations en oxygène correspondant soit à un dégazage partiel, soit à la quantité habituellement dissoute à l'air, soit à un excès d'oxygène. Les trois valeurs mesurées sont indiquées sur la figure. Les courbes sont analogues à celles mentionnées pour les rayons X (8) : l'oxydation se poursuit avec un G de 7,5 jusqu'à un point anguleux correspondant à l'épuisement de l'oxygène, la nouvelle pente devenant $G = 4,0$. Cependant la dose nécessaire pour observer ce phénomène est plus faible que celle à laquelle on devrait s'attendre en admettant le mécanisme généralement

(5) J. Pucheault et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 196.

(6) *Disc. Far. Soc.*, n° 12, 1952, p. 144.

(7) N. Miller, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 87.

(8) N. A. Shishacow, *Phil. Mag.*, 14, 1932, p. 198.

invoqué pour l'explication du rapport $G_{air}/G_{sans\ air}$ dans le cas des rayons X et γ.

En effet les réactions $H + O_2 \rightarrow HO_2$ et $HO_2 + Fe^{++} \rightarrow HO_2^- + Fe^{+++}$, $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$, $H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH$ montrent que chaque molécule d'oxygène utilisée oxyderait 3 équivalents de fer en plus de l'oxydation en absence d'air. Or, en faisant le calcul pour les trois concentrations d'oxygène utilisées, on trouve qu'une molécule d'oxygène conduit à l'oxydation supplémentaire de 1,9 Fe^{++}.

Il faut donc supposer que les réactions précédentes ne sont pas totales ou sont partiellement compensées par des réductions inverses. Il semble que ce soit la première fois où l'on observe une différence entre les effets des rayons α selon que les solutions sont ou non désaérées : on admettait en général que la forte part de recombinaison et de combinaison des radicaux conduisait principalement à H_2O_2 et à H_2 que l'on soit ou non en présence d'air ([9]). Les effets observés sur les corps dissous seraient alors dus surtout à cette eau oxygénée. Cependant ces expériences montrent que dans le cas de l'oxydation de sulfate ferreux la possibilité d'initier une réaction en chaîne en présence d'oxygène rend l'effet des radicaux non combinés non négligeable par rapport à l'action de l'eau oxygénée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la composition stœchiométrique d'un corps au moyen de son diagramme X de poudre. Application à un nouveau phosphate de silice.* Note de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, transmise par M. Pierre Jolibois.

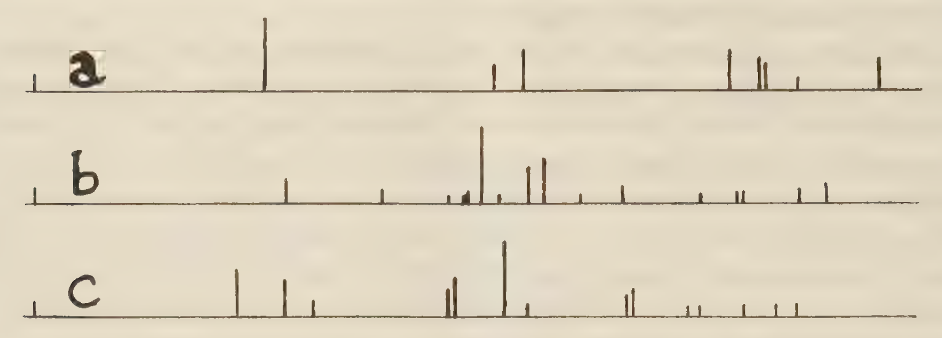
Hautefeuille a décrit des composés provenant de l'action de l'acide phosphorique sur la silice à diverses températures; il se dissout environ 5 % de silice, puis la solution se trouble et un phosphate de silice précipite; son analyse (après séparation de l'excès d'acide et lavage à l'alcool) conduit à la formule $P_2O_5 . SiO_2$ ([1]).

Nous avons refait ces expériences; les produits obtenus, très bien cristallisés, ont une composition voisine de $P_2O_5 . SiO_2$. Leurs spectres X révèlent que l'on est en présence de mélanges, variant d'ailleurs en fonction de la température et de la durée de chauffe de l'acide. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique des corps préparés à partir de mélanges de solutions de silice colloïdale et d'acide phosphorique dans des proportions variables allant de $P_2O_5/SiO_2 = 0,25$ à $P_2O_5/SiO_2 = 2,15$. Après évaporation de ces mélanges et séchage à 110° dans des capsules de platine, on obtient des produits

([9]) D. E. Lea, *Brit. J. Radiology*, 1947, sup. n° 1, p. 59; M. Lefort, *J. Chim. phys.*, 47, 1950, p. 786.

([1]) Hautefeuille, *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 1052 et 99, 1884, p. 789.

gélatineux et hygroscopiques (surtout s'ils sont riches en acide); maintenus à cette température, tous les produits ont un spectre X qui présente, en plus d'un halo montrant l'existence d'une partie amorphe, un certain nombre de raies. Un séchage prolongé à 200° n'altère pas leur composition et donne des poudres en général anhydres; leurs spectres X sont dépourvus de halo et les raies, plus fines, indiquent la présence d'une substance plus homogène et bien cristallisée.



Schémas des spectres X obtenus et valeurs des distances interréticulaires (en Å).

a. 7,12 3,61 3,39 2,41 2,31 2,29 2,20 2,00
b. 6,52 4,74 3,99 3,86 3,82 3,80 3,70 3,56 3,35 3,25 3,04 2,83 2,50 2,39 2,37 2,20 2,13
c. 8,08 6,52 5,86 3,99 3,91 3,52 3,35 2,80 2,77 2,55 2,51 2,36 2,26 2,20

1° Si l'on part de solutions initiales où $P_2O_5/SiO_2 > 1$, les corps séchés à 110° sont caractérisés par le spectre (*a*) mais se transforment après chauffage à 180°; le nouveau spectre (*b*) ne change plus lorsqu'on augmente la température.

L'analyse thermogravimétrique montre toujours vers 600° une perte de P_2O_5 qui correspond au passage à la composition $P_2O_5/SiO_2 = 1$, vérifiée par analyse. Si le chauffage est effectué sous vide, la perte a lieu dès 300°; une nouvelle perte ne s'observe plus ensuite qu'au-dessus de 800°. Le composé correspondant à $P_2O_5/SiO_2 = 1$ est donc retrouvé et, de plus, un changement de structure à basse température est mis en évidence.

2° Dans le domaine où $P_2O_5/SiO_2 < 1$ on n'observe à toute température qu'une seule structure aux rayons X (spectre *c*), différente de celles correspondant à $P_2O_5/SiO_2 = 1$.

L'analyse chimique ne permet pas de déterminer les composés formés. En effet, l'attaque de la silice par l'acide phosphorique peut n'être pas complète et, dans ce cas, il n'est pas possible de séparer la fraction combinée en raison de la facile hydrolyse des produits obtenus.

Pour fixer le rapport P_2O_5/SiO_2 correspondant au nouveau phosphate de silice, nous avons utilisé une méthode d'analyse stœchiométrique fondée sur l'emploi des diagrammes X de poudres réalisés avec un étalon interne. Les produits étudiés sont préparés à partir de douze mélanges d'acide phosphorique et de silice colloïdale de compositions comprises entre $P_2O_5/SiO_2 = 0,25$ et $P_2O_5/SiO_2 = 1$. Après évaporation et séchage à 200°, les poudres obtenues

sont portées brusquement à 900°, puis maintenues à cette température pendant 1 h; de cette façon, la composition initiale ne varie sensiblement pas et l'on peut espérer une formation plus complète du composé éventuel; le spectre X est d'ailleurs beaucoup plus net. La méthode a été appliquée en employant comme étalon interne la magnésie calcinée à haute température que l'on mélange à raison de 20 % avec le produit étudié, après tamisage de chacun d'eux. Les spectres X sont réalisés avec un monochromateur séparant la raie Kα du cuivre, puis dépouillés à l'aide d'un microphotomètre enregistreur; l'intensité de chacune des raies est rapportée à celle des raies de la magnésie. Dans ces conditions, on observe un maximum de l'intensité relative des raies pour le rapport $P_2O_5/SiO_2 = 0,66$ caractérisant un nouveau phosphate de silice dont le spectre X(*c*) est indiqué ci-dessus.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la méthode des variations continues à l'étude d'un complexe cobalt-histidine* [1]. Note de Mlle **Jeanne Brigando**, transmise par M. Paul Pascal.

Mise en évidence par la méthode des variations continues, une fois l'équilibre établi, d'un complexe cobalt-4 histidines. Si les déterminations sont faites aussitôt après la préparation des mélanges, la composition maximum est différente.

Comme suite à un travail précédent [2], j'ai étudié par la méthode des variations continues appliquée à l'absorption [3] l'action de l'histidine sur le chlorure cobalteux. La couleur des mélanges indique déjà un effet immédiat qui se modifie en fonction du temps et de la dilution. Pour des solutions équimoléculaires $C_M = 1/50$, l'équilibre est atteint au bout de cinq jours. Après ce temps, la composition maximum et la densité optique ne varient plus. Le mélange maximum correspond à 80 % d'histidine soit : cobalt — 4 histidines. L'action est pratiquement totale, tout le cobalt se trouve associé en complexe avec l'histidine, la réaction du cobalt au sulfocyanate d'ammonium en présence d'alcool amylique est négative. Ce composé est très stable, le cobalt n'est pas précipité par l'hydroxyde de sodium même en opérant à 100°.

Ce dérivé est vraisemblablement un sel cobaltique. Aucune précaution n'a été prise pour éviter l'oxydation du milieu. En présence d'eau oxygénée, la réaction paraît plus compliquée, il se forme un mélange de complexes, mais on retrouve, entre autres, la même composition maximum à 80 % d'histidine.

---

[1] Travail effectué avec la collaboration technique de Mme M. Morel.

[2] J. Brigando, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 370.

[3] P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1927, p. 114-203.

En résumé, le sel formé serait Co_{III} — 4 histidines.

Immédiatement après la préparation et pour des temps variant de 30 mn à 3 h, la composition maximum a une autre valeur. Elle correspond à 85 % d'histidine ($C_M = 1/50$).

L'étude des spectres d'absorption de plusieurs solutions renfermant 6 et 4 mol d'histidine par atome de cobalt en fonction du temps confirme cette évolution. Les courbes $E = f(\lambda)$ de la densité optique en fonction de λ déterminées, d'une part, aussitôt après la préparation des mélanges et, d'autre part, une fois l'équilibre établi sont tout à fait différentes. A l'équilibre le mélange maximum cobalt— 4 histidines suit la loi de Beer lorsque l'on fait varier les concentrations. Le spectre d'absorption est caractérisé par une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 5 000 Å et le minimum assez aplati aux environs de 4 340 Å.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude physicochimique d'un complexe de l'ion argent et de l'histidine en milieu neutre.* Note de Mme **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode des variations continues et la méthode de la fonction de formation concordent pour mettre en évidence le cation complexe $|(AH)_2Ag|^+$ de stabilité voisine de 10^{-7}, formé entre l'histidine (AH) et l'ion argent en milieu neutre.

L'histidine $C_6H_9O_2N_3$ qui possède trois groupements fonctionnels : CO_2H, NH_2 et imidazole, forme avec les métaux lourds des complexes qui ont été isolés ou identifiés en solution. Cet aminoacide peut, suivant le pH, exister sous quatre formes différentes : HAH_2^{++}, HAH^+, AH et A^- (A^- représentant l'anion histidine), les complexes qu'il engendre dépendent donc de sa forme ionique.

J'ai abordé les combinaisons de l'histidine et de l'ion argent, les mesures ont été effectuées de pH 5,5 à 7 afin que, dans les solutions, la forme AH de l'histidine prédomine par rapport à la forme A^-. J'ai d'abord utilisé la méthode des variations continues [1] appliquée à l'absorption lumineuse ; pour corroborer ces résultats j'ai eu recours à la méthode de la fonction de formation [2], appliquée aux mesures de pH.

Méthode des variations continues. — L'étude a d'abord été faite sur des solutions équimoléculaires de NO_3Ag et d'histidine. J'ai opéré à des concentrations s'échelonnant de 10^{-1} M à 10^{-3} M soit 5.10^{-2} M, 2.10^{-2} M, 10^{-2} M, 5.10^{-3} M, $2,5.10^{-3}$ M. On trace la courbe donnant l'absorption en fonction de la compo-

(1) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

(2) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in aqueous solution*, Haase et Son, Copenhague, 1941.

sition du mélange pour différentes longueurs d'onde, puis la courbe des écarts avec la loi d'additivité qui présente dans tous les cas un maximum net pour 66 % d'histidine. On peut supposer la formation d'un seul complexe absorbant correspondant à deux molécules d'histidine pour une de NO_3Ag. L'étude des solutions non équimoléculaires permet de calculer la stabilité du complexe formé. En supposant une réaction d'addition,

$$2(AH) + Ag^+ \rightleftharpoons |(AH)_2Ag|^+$$

K, constante d'équilibre du complexe, est donnée par la relation :

$$K = \frac{\Gamma^2[(2p+1)x-1]^3}{(p-1)^2(1-3x)}$$

L'expérience donne les valeurs suivantes qui sont concordantes :

Concentration en histidine Γ.	Concentration en NO_3Ag Γ'.	$p=\frac{\Gamma'}{\Gamma}$.	Composition maximum x.	K.
10^{-1}	10^{-2}	0,1	0,82	$0,35.10^{-7}$
$2,5.10^{-2}$	5.10^{-3}	0,2	0,68	$0,97.10^{-7}$
5.10^{-2}	10^{-2}	0,2	0,695	$0,71.10^{-7}$

Le complexe $|(AH)_2Ag|^+$ se forme donc en milieu neutre, sa stabilité est mesurée par $K = 0,70.10^{-7}$.

Méthode de la fonction de formation. — Cette méthode a déjà été utilisée dans l'étude des complexes métalliques de l'histidine ([3]); toutefois la forme A^- était seule considérée bien que la proportion de AH fût souvent importante aux pH étudiés. On détermine la courbe de titrage de l'histidine (C_{hist}) en présence d'une quantité connue de NO_3Ag (C_{Ag}). Cette courbe est décalée vers les pH acides par rapport à celle de l'aminoacide seul.

En prenant les notations de Bjerrum, on pose :

C_H, concentration totale en hydrogène ionisé ou lié à l'histidine.

n, nombre moyen de molécules d'histidine associées en complexe à 1 atome de Ag.

On peut écrire les deux relations :

$$C_{hist} = (A^-) + (AH) + (AH_2^+) + (HAH_2^{++}) + nC_{Ag},$$
$$C_H = (H^+) + (AH) + 2(AH_2^+) + 3(HAH_2^{++}) + nC_{Ag}.$$

La suite des calculs est identique à ceux de Maley et Mellor ([3]). Comme le pH varie de 5,5 à 7, quelques simplifications sont permises :

(1) $$n[n_{hist} - 1] = \frac{C_{hist}}{C_{Ag}} n_{hist} - \frac{C_H}{C_{Ag}},$$

(2) $$(AH) = \frac{k_{NH}(C_H - \bar{n}C_{Ag})}{k_{NH} + 2H},$$

([3]) HEARON, *Burk. Schade J. Natl. Cancer Inst.*, 9, 1949, p. 337; A. ALBERT. *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 690; L. E. MALEY et D. P. MELLOR. *Aust. J. Sc. Research.*, série A; 2, 1949, p. 579; H. KROLL, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2034.

avec k_{NH}, constante de dissociation du groupe imidazole et

$$\bar{n}_{hist} = \frac{k_{NH} + 2(H)}{k_{NH} + (H)}.$$

J'ai calculé $pk_{NH} = 6,28$ d'après la courbe de titrage d'une solution d'histidine 2.10^{-3} M et en opérant à force ionique constante $\mu = 0,45$.

Dans les mêmes conditions, j'ai déterminé la courbe de titrage de l'amino-acide, en présence de NO_3Ag ($2,5.10^{-4}$ M et 5.10^{-4} M). On peut ainsi calculer la fonction de formation $\bar{n} = f(p(AH))$, à l'aide des équations (1) et (2), et en sachant que $C_H = C_{hist} + 1/2[SO_4H_2]$.

La courbe de formation peut s'interpréter par l'existence d'un complexe unique $|(AH)_2Ag|^+$ dont la constante d'équilibre $K = (AH)_2$, la valeur de (AH) correspondant à $\bar{n} = N/2 = 1$.

On lit sur la courbe de formation $(AH) = 4.10^{-4}$ pour $\bar{n} = 1$ d'où $K = 1,6.10^{-7}$ à force ionique $\mu = 0,45$. Ce résultat est en accord avec la valeur obtenue par la méthode des variations continues $K = 0,7.10^{-7}$. L'écart observé entre les deux valeurs trouvées pour K s'expliquerait par la différence de force ionique du milieu [4].

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur la température de dévitrification superficielle dans l'état vitreux.* Note de MM. **Paul Stahl** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Louis Hackspill.

On peut mettre en évidence une variation de la température de dévitrification superficielle dans l'état vitreux suivant la nature du gaz en présence. Cet effet semble lié à l'adsorption des gaz à la surface des verres.

A la suite de nos travaux en collaboration avec MM. Kiehl et Maurer [1], [2] relatifs à l'influence de l'adsorption des gaz sur les transformations polymorphiques et la fusion des corps cristallisés, il paraissait indiqué d'aborder l'étude de l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation de l'état vitreux.

Cette étude a porté sur les verres suivants :

1° Un verre sodocalcique : verre blanc ordinaire de Saint-Gobain (Verre S. C.).

2° Un verre à 54,5 % B_2O_3, 31,6 % BaO et 13,9 % Li_2O de Saint-Gobain (Verre BLB).

---

(4) Résultats en accord avec les mesures potentiométriques de Y. Wormser. *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 344.

(1) H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 47; H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2288; P. Stahl, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1669.

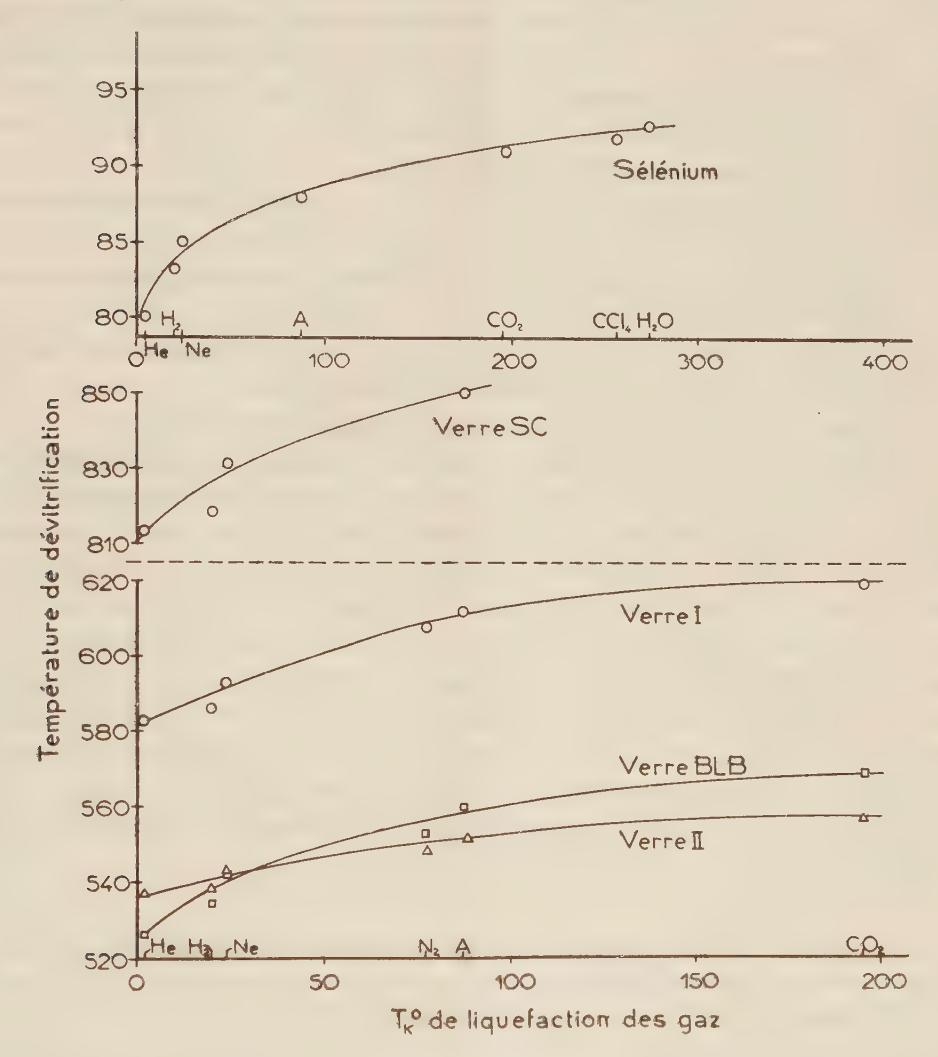
(2) H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1664.

3° Deux verres de composition B_2O_3—$B_4O_7Na_2$ à 10 % de B_2O_3 (préparés dans des conditions différentes).

4° Le sélénium vitreux.

Nous avons préparé nous-même les deux échantillons de verre B_2O_3—$B_4O_7Na_2$. Cette préparation a été faite dans les conditions suivantes :

Échantillon n° 1 : par fusion à 800° du mélange $B_2O_3 + B_4O_7Na_2$ et recuit à l'air à 400° pendant 4 h.



Échantillon n° 2 : le verre ci-dessus a été refondu dans un vide de 10^{-5} mm Hg, refroidi rapidement, puis recuit à 450° pendant 4 h dans le vide. Cette opération a été effectuée afin d'éliminer les gaz occlus. Le sélénium vitreux, a été obtenu par fusion dans l'air, à 280°, de sélénium gris.

L'étude a été faite sur de petits fragments de verre disposés à intervalles réguliers sur une lame de platine, le long de laquelle nous avons réalisé un

gradient de température déterminé (de l'ordre de 30°). Avant chaque expérience les échantillons ont été dégazés pendant 1 h dans un vide d'au moins 10^{-5} mm Hg, à une température inférieure à la température de début de recristallisation; la durée de recuit était de 30 mn. A la fin de chaque recuit nous avons noté la température de chaque échantillon et nous avons repéré l'apparition du premier cristal sur les petits grains de verre, au microscope (grossissement 160) en lumière ordinaire et en lumière polarisée; nous avons appelé température de dévitrification la température d'apparition de ce cristal. Ces températures ont pu être déterminées avec une précision supérieure à nos prévisions : $\pm 2°$ pour les verres et $\pm 1°$ pour le sélénium vitreux.

L'étude a été faite dans les gaz suivants : He, Ne, A, H_2, N_2, CO_2, ainsi que H_2O et CCl_4 pour le sélénium seulement.

Les résultats expérimentaux sont donnés par les courbes ci-dessus et conduisent aux conclusions suivantes :

1° La température de dévitrification varie selon la nature du gaz en présence (l'écart peut atteindre 40 degrés).

2° Elle est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction du gaz, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

Nous avons tenté de donner une interprétation de ces résultats.

Du point de vue thermodynamique la phase vitreuse est une phase instable. Il semble actuellement admis que son énergie libre est légèrement supérieure à celle de la phase cristallisée correspondante. Dès qu'on augmente cette différence d'énergie libre, on augmente en même temps la tendance à la dévitrification du verre. Or, lors de publications (3), (4) relatives à nos travaux antérieurs (*loc. cit.*), nous avions montré que les gaz adsorbés à la surface d'un solide diminuaient son énergie libre en relâchant les forces de liaison superficielles. Comme la dévitrification débute toujours en surface, où l'énergie libre est la plus grande, le gaz adsorbé, en diminuant cette énergie doit donc stabiliser l'état vitreux. Cette action protectrice sera d'autant plus grande que le gaz en présence sera plus fortement adsorbé. Cette interprétation confirme donc les résultats observés.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la cryoscopie de la mannite, de l'acide borique et du métaborate de lithium dans le chlorure de calcium hexahydraté* (II). Note (*) de M. **Serge Maes**, présentée par M. Eugène Darmois.

Après avoir indiqué le comportement de l'acide borique, du métaborate de lithium et de la mannite en cryoscopie dans le $Cl_2Ca, 6H_2O$ (1), on a étudié

(3) *International Symposium on the reactivity of solids*, Gœteborg, juin 1952.
(4) *Plansee Proceedings*, 1952, Reutte-Tyrol, p. 8-21.

(*) Séance du 6 juillet 1953.
(1) Voir *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 54.

de même celui des mélanges complexes mannite-BO_3H_3 et mannite-BO_2Li. On a cherché si cette méthode permet de déceler les complexes formés et de déterminer leur formule ([2]). La dissolution de l'acide et du métaborate étant difficile, on a dû chauffer les solutions durant plusieurs heures à 100°, ce qui limite la précision des expériences. On n'a cependant pas constaté durant cette opération de variation de poids supérieure à 1 %. On a mesuré les abaissements cryoscopiques des mélanges en fonction de leur composition en maintenant la concentration molaire totale constante, condition nécessaire pour déterminer la formule des complexes ([3]).

Mannite-BO_3H_3. — La concentration choisie est 0,025 mole pour 100 g de solvant. On a indiqué dans le tableau I les valeurs expérimentales de l'abaissement $\Delta\theta_e$, les valeurs calculées $\Delta\theta_c$ en appliquant la règle des mélanges et les écarts. La courbe représentant $\Delta\theta_e$ en fonction de la composition (*fig.* 1) n'est pas très différente de la droite des mélanges joignant les points extrêmes AB. Les écarts, sauf pour 50 % de BO_3H_3, sont inférieurs à l'erreur possible qu'on peut évaluer à 5/100e de degré. Donc la mannite et l'acide borique se comportent ici pratiquement comme un simple mélange. Cependant les écarts autour de 50 % de BO_3H_3 semblant être maxima et supérieurs à 5/100e de degré, on peut admettre que la composition 1 BO_3H_3 pour 1 $C_6H_{14}O_6$ reste la plus probable si le complexe existe (interprétation confirmée par la construction de la tangente parallèle à la droite AB).

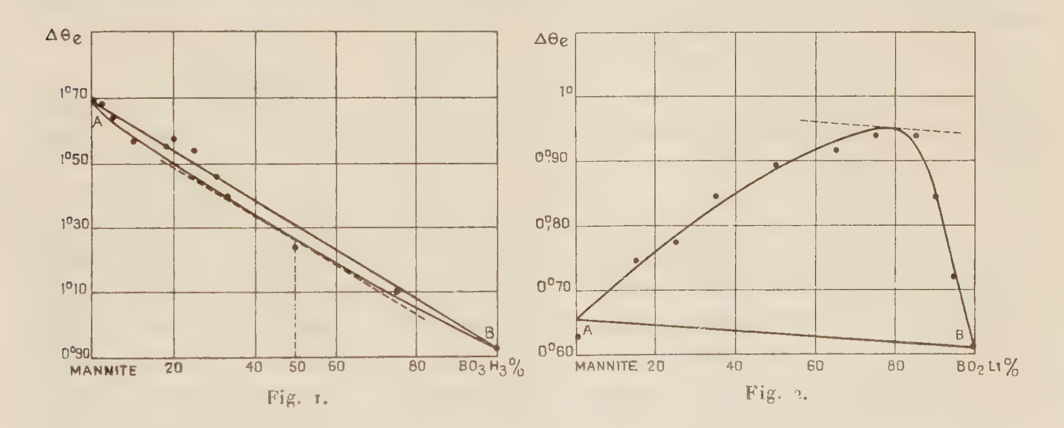


Fig. 1.

Fig. 2.

Cette composition a été trouvée par de nombreux auteurs ([4]) et en particulier par Kahlenberg et Schreiner qui ont montré par cryoscopie aqueuse que le

---

([2]) Sur ces complexes, *voir* Carpeni, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 344 et 742; 17, 1950, p. 1280.

([3]) Urbain et Cornec, *Bull. Soc. Chim.*, 25, 1919, p. 215; Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

([4]) Fox and Gauge, J. *Chem. Soc*, 99, 1911, p. 1075; Kahlenberg et Schreiner, *Z. Phys. Chem.*, 20, 1896, p. 547; Ageno et Valla, *Gazz. Chimica italiana*, 43, II, 1913, p. 163.

complexe n'existe pas à grande dilution. La concentration utilisée est donc probablement encore trop faible. Cette interprétation suppose essentiellement qu'il ne se forme qu'un seul complexe. L'existence possible d'une combinaison mannite-Cl_2Ca conduirait à la modifier.

MANNITE-BO_2Li. — *a. Concentration* 0,025 mole % — La cristallisation des mélanges mannite-BO_2Li à cette concentration est très difficile. Les maxima des températures n'ont pu être atteints sept heure après la cessation de la surfusion. Il est donc pratiquement impossible de faire des mesures surtout autour de 75 % BO_2Li. On a alors, semble-t-il, précipitation de Cl_2Ca, $4H_2O$. Indiquons cependant que l'abaissement semble présenter un maximum vers 75-80 % BO_2Li.

b. Concentration 0,01 mole %. — Quoique encore difficiles, les mesures sont possibles. Les résultats se trouvent dans le tableau II. La figure 2 représente $\Delta\theta_e$ en fonction de la composition. On a une courbe à maximum très net et s'écartant totalement de la droite des mélanges AB. Ces écarts proviennent probablement de l'existence du complexe mannite — BO_2Li. Leur maximum (*cf.* la construction graphique) se présente vers 80 % de BO_2Li, soit environ $4BO_2Li$ pour 1 mannite. Or il n'a été signalé que deux complexes BO_2Li — mannite isolés par Grün ([5]) : l'un BO_2Li, $2C_6H_{14}O_6$, $2H_2O$ et l'autre BO_2Li, $3C_6H_{14}O_6$, $2H_2O$. La formation dans la solution de plusieurs complexes permettrait d'expliquer ce désaccord : la mannite elle-même, comme on l'a déjà indiqué, pouvant se combiner avec le solvant.

TABLEAU I.

% BO_3H_3.	$\Delta\theta_e$.	$\Delta\theta_c$.	Écarts.
0......	1,69	1,69	–
2......	1,68	1,68	0
5......	1,64	1,65	0,01
10......	1,565	1,61	0,045
18......	1,55	1,55	0
20......	1,57	1,54	—0,03
21......	1,485	1,53	0,045
25......	1,535	1,50	—0,035
30......	1,46	1,46	0
33,33...	1,395	1,43	0,035
50......	1,24	1,31	0,07
75......	1,105	1,11	0,005
100......	0,92	0,92	–

TABLEAU II.

% BO_2Li.	$\Delta\theta_e$.	$\Delta\theta_c$.	Écarts.
0.......	0,63	0,63	–
15.......	0,745	0,625	0,12
25.......	0,775	0,625	0,15
35.......	0,845	0,625	0,22
50.......	0,895	0,62	0,275
65.......	0,92	0,615	0,305
75.......	0,94	0,615	0,325
85.......	0,94	0,615	0,325
90.......	0,845	0,61	0,235
95.......	0,72	0,61	0,11
100.......	0,61	0,61	–

En résumé, l'étude cryoscopique dans Cl_2Ca, $6H_2O$ du mélange BO_3H_3 — mannite ne manifeste pratiquement pas l'existence du complexe mannitobo-

([5]) *Monatsh. f. Chemie*, 37, 1916, p. 409.

rique ; au contraire l'étude du mélange BO_2Li — mannite semble montrer la présence de complexes parmi lesquels intervient peut-être un « mannite — Cl_2Ca ».

RADIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Microdosage radiochimique du chlore dans les cristaux de sulfure de zinc luminescent.* Note de M[me] **Marguerite Bancie-Grillot** et M. **Edmond Grillot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'action des neutrons thermiques sur le sulfure de zinc luminescent permet une détection de quantités plus faibles et un microdosage plus précis du chlore que les méthodes chimiques actuellement en usage. On a pu ainsi détecter 10^{-6} g Cl par gramme SZn, pour 5 g de solide irradié, à condition que l'ensemble du dosage soit terminé au plus tard 3 h après la fin de l'irradiation.

Le recours aux isotopes radioactifs peut rendre de grands services dans les études chimiques des substances dont les propriétés présentent des modifications considérables pour d'infimes variations de composition, comme c'est le cas pour les cristaux minéraux luminescents. Nous avons déjà indiqué que l'emploi du radiocuivre 64 permet de contrôler l'efficacité des méthodes d'élimination de cette impureté luminogène [1]. Nous avons également montré que l'action des neutrons sur une substance solide permet un microdosage radiochimique plus de 1000 fois plus sensible que la meilleure méthode colorimétrique [2]. La présente Note a pour objet de signaler l'intérêt que comporte également cette action des neutrons sur une substance cristallisée en présence de fondant chloré, telle que le sulfure de zinc, pour y déterminer avec précision la teneur des traces d'ions chlore susceptibles de pénétrer profondément dans son réseau cristallin.

Une méthode néphélométrique a été décrite [3] pour le dosage du chlore dans les microcristaux de sulfure de zinc préalablement calcinés avec du chlorure de sodium puis lavés pour éliminer aussi parfaitement que possible le chlorure superficiel. Cette méthode consistait à examiner au néphélomètre le chlorure d'argent précipité par action du nitrate d'argent sur la solution résultant du traitement d'une masse connue de sulfure de zinc par de l'acide nitrique pur 4 N. Reprenant d'abord cette technique, nous avons constaté qu'aux raisons habituelles d'imprécision des dosages néphélométriques s'ajoutait la cause d'erreur suivante : l'action brutale de l'acide nitrique 4 N sur le sulfure de zinc cristallisé provoque un dégagement d'oxydes d'azote qui entraînent, d'une manière variable et dans

(1) M[me] M. Bancie-Grillot et Ed. Grillot, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1262.

(2) Ed. Grillot, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1775 et *Bul. Soc.*, **20**, 1952, p. 689.

(3) F. A. Kroeger et J. E. Hellingman, *J. Electrochem. Soc. U. S. A.*, **95**, 1949, p. 68.

une proportion souvent très importante, une partie du chlore à doser. En effet, si l'on humecte 1 g de poudre microcristalline de SZn avec, par exemple, 0,05 mg de ClNa dissous, marqué par la présence de radiochlore 38, et si l'on fait agir l'acide nitrique 4 N en obligeant les gaz dégagés à barbotter dans de la potasse, on s'aperçoit que la majeure partie du chlore marqué introduit se retrouve dans cette dernière. On peut effectivement obtenir des résultats de dosages néphélométriques plus cohérents en attaquant les microcristaux de SZn par un mélange sulfonitrique tiède ([4]), agissant aussi très rapidement avec formation de soufre facile à éliminer, mais sans dégagement gazeux. Cependant, cette opération ne peut quand même fournir qu'un ordre de grandeur de la teneur en chlore, l'erreur restant d'au moins 50 % pour des teneurs en Cl variant de 10^{-5} à 5.10^{-5} g/g SZn.

Bien que la section efficace que présente à l'action des neutrons thermiques l'isotope 37 du chlore ([5]) soit relativement petite ([6]), le microdosage radiochimique du chlore dans de tels cristaux est plus précis et permet de détecter des quantités plus faibles de cet élément que la néphélométrie, à condition toutefois que l'opération complète soit menée très rapidement, le radiochlore 38 qui sert d'indicateur ayant une période de l'ordre de 38 mn ([7]). Après une exposition d'une nuit au flux maximum de neutrons thermiques de la pile de Châtillon, N grammes SZn à étudier sont attaqués par le mélange sulfo-nitrique tiède convenable ([4]). La solution obtenue, réunie aux eaux de lavage du soufre formé est additionnée de 2 mg de ClNa inactif, fournissant le chlore entraîneur, puis de 1 cm^3 de solution 0,1 N de NO_3Ag. Le chlorure d'argent qui précipite, rassemblé à chaud, est filtré et abondamment lavé. Il est ensuite redissous dans l'ammoniaque, puis précipité à nouveau par l'acide nitrique, en présence d'un excès de nitrate d'argent. L'expérience montra qu'il suffit de répéter quatre fois cette redissolution suivie de reprécipitation, en renouvelant constamment la vaisselle employée, pour éliminer complètement l'adsorption des ions zinc également radioactivés (période 14 h) et obtenir un précipité dont la courbe de décroissance d'activité soit bien celle caractéristique de ^{38}Cl. En comparant cette activité à celle au même instant d'un précipité analogue de même poids, purifié de la même manière, disposé suivant la même

---

([4]) Pour 2 g de SZn, le mélange de 5 cm^3 d'eau, 1,5 cm^3 NO_3H pur et 2 cm^3 SO_4H_2 pur, effectué juste au moment de l'emploi, agit presque instantanément sans dégagement gazeux.

([5]) L'isotope 35 de Cl, bien que plus abondant (75,4 %) n'intervient pratiquement pas, puisque susceptible seulement de former ^{36}Cl, de 4.10^5 années de période.

([6]) 0,6 mb d'après L. Seren, H. N. Friedlander et S. H. Turkel, *Phys. Rev.*, **72**, 1947, p. 888.

([7]) 37,29 mn d'après J. W. Cobble et R. W. Atterbery, *Phys. Rev.*, **80**, 1950, p. 917.

géométrie et provenant d'une quantité connue de ClNa pur ayant subi la même irradiation à la pile, on en déduit la teneur en chlore du solide initial. La pile de Châtillon ayant fonctionné sous une puissance de 5 kW, la limite de détection a été trouvée égale à $5.10^{-6}/N$ g Cl/g SZn, l'ensemble de l'opération étant terminé au plus tard 3 h après la fin de l'irradiation. La précision du dosage est de l'ordre de 10 %, pour une teneur en chlore variant entre 10^{-5} et 5.10^{-5} g/g SZn.

L'un de nous se propose d'exposer dans une prochaine publication, l'intérêt que peut présenter un tel microdosage radiochimique du chlore, dans l'étude du rôle que joue le chlorure de sodium lors de la diffusion des impuretés luminogènes dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Les caractéristiques des centres actifs des hydrocarbures aromatiques en relation avec leur pouvoir cancérogène.* Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré récemment ([1]) comment l'application de deux règles (une règle de sélection relative à la région K et une règle d'exclusion relative à la région L) permet de prévoir, pratiquement sans exceptions, quels hydrocarbures polybenzéniques doivent être cancérogènes. Nous examinons maintenant les conséquences de ces règles pour la prévision des relations devant exister entre le pouvoir cancérogène et les caractéristiques non plus de *régions* mais des *centres* actifs des hydrocarbures. Autrement dit, il s'agit d'examiner si l'application des règles précitées permet de prévoir le comportement des hydrocarbures cancérogènes dans des réactions mettant en jeu des *carbones considérés séparément*, donc, en premier lieu, dans des substitutions.

Deux cas sont à considérer :

1° L'hydrocarbure possède deux (ou plusieurs) carbones actifs, disposés de telle façon qu'ils forment une (ou plusieurs) régions L. C'est le cas par exemple, du dibenzo-1.2-5.6 anthracène. Le tableau indique, pour des exemples importants, qu'il existe un parallélisme quasi complet entre l'énergie de *para*-polarisation (E. P. P.) de la région L et l'énergie de polarisation des carbones (E. P. C.) constituant cette région et cela que l'on considère chacune des E. P. C. séparément ou leur somme ([2]). Seuls pouvant être cancérogènes les hydrocarbures à E. P. P. élevée, donc à E. P. C. élevées, il s'ensuit immédiatement que *les hydrocarbures cancé-*

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) A. Pullman, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2318 et 2508.

([2]) Ce parallélisme est bien plus complet que celui qui existe entre l'E. O. P. et les E. P. C. de la région K.

rogènes possédant une région L *ne doivent manifester qu'une réactivité très réduite vis-à-vis des substitutions*, réactivité nettement inférieure à celle des hydrocarbures qu'une région L à E. P. P. faible empêche d'être cancérogènes. L'expérience confirme pleinement cette prédiction : le dibenzo-1.2-5.6 anthracène est très peu (ou n'est pas) réactif vis-à-vis du couplage diazoïque ([3]), de la bromuration, de la thiocyanuration ([4]), de l'action du tétracétate de Pb ([5]), du monochlorure de soufre ([6]), du radical CCl_3 ([7]), de la méthylformanilide ([8]), etc. Les acènes, non cancérogènes, réagissent beaucoup plus vite avec tous ces réactifs et le benzo-1.2 anthracène, presque cancérogène, a, en général une réactivité intermédiaire.

Molécule.	Carbone.	E. P. C. ([a]).	Carbone.	E. P. C. ([a]).	Σ E. P. C. ([a]).	E. P. P. ([b]).
Pentacène	6	0,80	13	0,80	1,60	3,178
Benzo-1.2 naphtacène	6	1,09	11	1,12	2,21	3,270
Naphtacène	6	1,13	11	1,13	2,26	3,249
Anthracène	9	1,26	10	1,26	2,52	3,314
Benzo-1.2 anthracène	10	1,35	9	1,44	2,79	3,418
Pentaphène	5	1,36	14	1,47	2,83	3,449
Dibenzo-1.2-3.4 anthracène	9	1,50	10	1,50	3,00	3,494
Dibenzo-1.2-5.6 anthracène	9	1,51	10	1,51	3,02	3,513
Dibenzo-1.2-7.8 anthracène	10	1,44	9	1,60	3,04	3,514

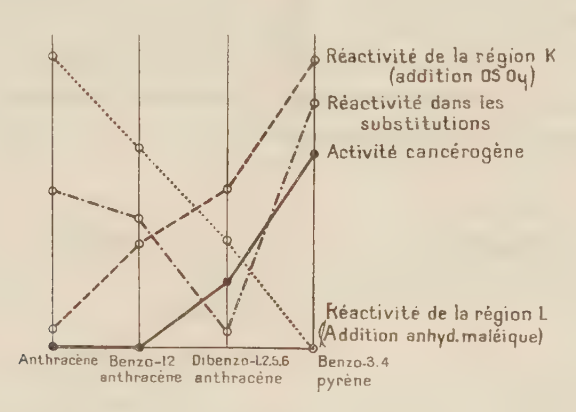
([a]) Par la méthode de Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3357 (en β).
([b]) Calcul L. C. A. O. (en β).

2° L'hydrocarbure ne possède qu'un seul carbone actif (ou plusieurs carbones actifs dispersés, ne formant pas de région L). C'est le cas par exemple, du benzo-3.4 pyrène. Le pouvoir cancérogène de tels composés ne dépendant que des caractéristiques de leur région K doit alors être indépendant des caractéristiques de ce centre actif, donc par conséquent de l'aptitude de la molécule à subir des substitutions. Si son centre isolé est très actif, la molécule cancérogène de ce type peut donc, et doit même, être très réactive dans les substitutions. Tel est le cas justement du benzo-3.4 pyrène dont le carbone 5 est particulièrement actif : sa valence

([3]) L. F. Fieser et W. P. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1142.
([4]) J. L. Wood et L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2323.
([5]) L. F. Fieser et S. T. Putnam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1041.
([6]) L. F. Fieser et J. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2674.
([7]) E. C. Kooyman et J. W. Heringa, *Nature*, 170, 1952, p. 661.
([8]) L. F. Fieser et E. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1658.

libre est de 0,529 ([9]) et son énergie de polarisation de 1,15 β. A la différence du dibenzo-1.2-5.6 anthracène, le benzo-3.4 pyrène est effectivement très réactif dans toutes les substitutions précitées ([3]), ([8]).

Il résulte de l'existence de ces deux cas nettement différents que, contrairement à ce qui a lieu pour les additions, aucune relation *générale* ne doit exister, et n'existe effectivement, entre l'activité cancérogène et l'aptitude des molécules aromatiques aux substitutions. Par conséquent, ce type de réactivité ne doit pas être essentiel pour leur activité physiopathologique.



La figure résume schématiquement le comportement de quatre molécules particulièrement représentatives dans les différentes activités considérées ici et dans les deux Notes de la référence ([1]). La théorie que ces Notes développent fournit une interprétation complète de ces phénomènes ([10]).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la « basicité » de quelques carbures aromatiques par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours de ces dernières années, des preuves se sont accumulées en faveur de la « basicité » des molécules aromatiques. L'origine de cette propriété reste discutée ([1]), ([2]); mais, au moins dans certains cas, elle paraît s'expliquer par

([9]) Calculs non publiés d'après les données de E. Scrocco et P. Chiorboli, *Annali di Chimica*, 40, 1950, p. 1.

([10]) Il faut tenir compte du fait que la plus grande réactivité du dibenzo-1.2-5.6 anthracène vis-à-vis du OsO_4, par rapport à celle du benzo-1.2 anthracène, est due à ce que la première de ces molécules possède deux régions K (*voir*, par exemple, R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1955).

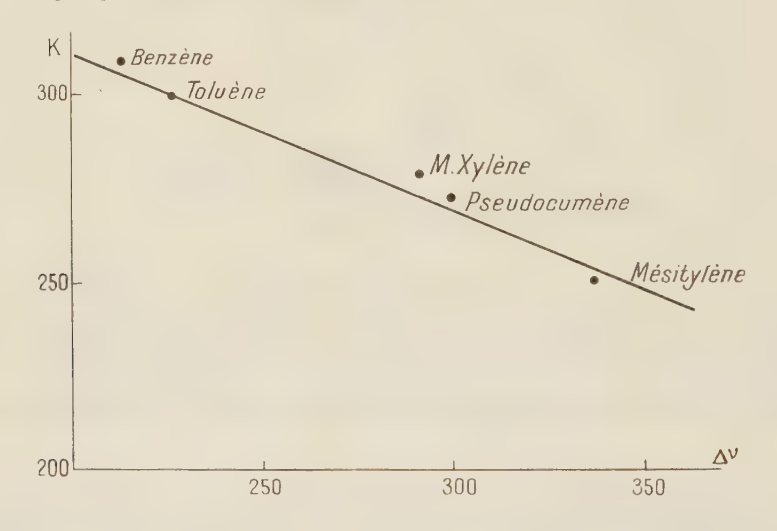
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) Killpatrick et Luborsky, *J. Amer. Chem., Soc.*, 75, 1953, p. 577.

([2]) Brown et Brady, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952. p. 3570.

formation de « complexes π » [1], [3]. La naissance de complexes moléculaires semble aussi responsable de certains effets de solvant observés récemment par spectroscopie infrarouge.

Une étude détaillée de la fréquence de valence NH du pyrrol en solution [4] nous a amenée à analyser de nouveau les résultats de Jones et Badger sur le méthanol et à les comparer avec ceux publiés par Mecke [5] sur le phénol. Ces deux auteurs ont observé un dédoublement de la bande de valence OH (3e harmonique) quand un hydrocarbure aromatique est utilisé comme solvant. D'après Mecke, on serait en présence d'une « isomérie d'association »; d'après Jones et Badger, la bande de fréquence la plus élevée ν_1 correspondrait à un simple effet de constante diélectrique [6], [7] tandis que la bande de fréquence inférieure ν_2 serait due à une « liaison hydrogène » entre l'hydrogène de l'oxhydryle et la molécule aromatique.



Nous pensons que la position de la bande de fréquence supérieure dépend effectivement de la constante diélectrique du solvant, mais la seconde bande nous semble devoir s'expliquer par la formation de complexes moléculaires particuliers. Mulliken [3] estime qu'il s'agirait d'une attraction par les atomes de carbone légèrement négatifs par rapport aux atomes d'hydrogène; il se pourrait aussi que la polarisation de la molécule aromatique soit induite par le dipôle OH puis stabilisée par la formation du complexe.

Quoiqu'il en soit de la structure du complexe, un fait remarquable est la relation, linéaire en première approximation, qui existe entre la « basicité » des

(3) *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.
(4) Josien et Fuson, *J. Chem. Phys.* (sous presse).
(5) *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 161.
(6) West, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 14; 7, 1939, p. 795.
(7) Bauer et Magat, *J. Chim. phys.*, 9, 1938, p. 319.

hydrocarbures — mesurée par la constante de la loi de Henry pour des solutions de ClH — et les différences $(\nu_1 - \nu_2)$ des fréquences des deux bandes. Dans le graphique ci-dessus, les constantes diélectriques des divers solvants étant très voisines, nous avons porté en abscisses les quantités $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_2$ égales, à une constante près, aux différences $(\nu_1 - \nu_2)$, ν_0 étant la fréquence à l'état de vapeur.

Les résultats indiqués par Mecke sur le phénol sont trop peu nombreux pour permettre d'établir un graphique similaire. Quant à notre étude du pyrrol, elle a été faite sur la vibration fondamentale NH et ne nous a pas permis jusqu'à maintenant de résoudre les deux maxima d'absorption; cependant, le déplacement vers des fréquences plus faibles de la bande unique élargie croît bien avec la « basicité » du solvant.

Il est important de noter aussi que d'après Brown ([5]), des « complexes π » peuvent également prendre naissance avec des carbures éthyléniques; cette remarque explique sans doute le dédoublement de la bande OH du phénol dissous dans le cyclohexène ([6]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence d'additions de magnésie sur la vitesse pratique d'hydratation de la chaux.* Note ([*]) de MM. **Marc Foëx** et **Roger Chalmin**, présentée par M. Paul Lebeau.

Malgré son point de fusion élevé (2 580° C), la chaux pure ne peut guère être utilisée comme matériau réfractaire, car elle s'hydrate et se carbonate plus ou moins rapidement, lorsqu'on l'abandonne à l'air. On sait qu'il est possible de limiter les inconvénients précédents en procédant à un frittage à haute température ou, mieux encore, à une fusion de ce produit. D'autre part, on a souvent préconisé l'emploi de dolomies calcinées, il se forme, en dehors de la chaux, une quantité moléculairement à peu près équivalente de magnésie, oxyde beaucoup moins hydratable.

Nous nous sommes proposé dans cette étude de préciser le rôle d'additions plus ou moins importantes de magnésie sur la résistance de la chaux à l'action des agents atmosphériques en procédant à une étude de la vitesse pratique d'hydratation du système CaO-MgO, la carbonatation n'étant qu'un phénomène secondaire se greffant sur l'hydratation.

La chaux et la magnésie cristallisent toutes deux dans le système cubique type chlorure de sodium, mais par suite de la différence importante du rayon des ions (Ca^{++} 1,06 Å, Mg^{++} 0,78 Å) ces oxydes ne forment que des solutions solides limitées ([1]); d'après nos mesures la solubilité à l'état solide de la magnésie dans la chaux serait de quelques molécules pour cent. L'eutectique du système se situe vers 45 % mol MgO, son point de fusion étant d'environ 2 300° C ([2]), ([3]).

([*]) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) G. Natta et L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 59, 1929, p. 139.

([2]) H. Wartenberg et E. Prophet, *Z. anorg. Chem.*, **208**, 1932, p. 369.

([3]) O. Ruff, F. Ebert et U. Krawczynski *Z. anorg. Chem.*, 213, 1933, p. 333.

Les oxydes mélangés en proportions convenables, sont fondus au four solaire en présence d'air. Une partie de chacune des masses obtenues est trempée à la température ambiante, cependant que l'autre est recuite également au four solaire à 1800° C pendant 2 h, puis refroidie à une vitesse de 250° à l'heure.

Les différents produits, broyés de façon à former des grains de dimensions comprises entre 0,03 et 0,1 mm de diamètre et étalés en couches minces, sont soumis à 16° C, à l'action d'une atmosphère saturée en vapeur d'eau et exempte de gaz carbonique.

Nous avons tracé les courbes représentant la quantité d'eau combinée en 24 h, en fonction de la teneur en magnésie; ces courbes étant relatives les unes aux matières trempées, les autres à celles qui ont subi le recuit. La quantité d'eau est rapportée soit au poids total du produit (*fig.* 1), soit à la quantité de chaux présente (*fig.* 2); la magnésie ne s'hydratant que très lentement, il est en effet possible de considérer que la chaux est pratiquement seule responsable du phénomène précédent.

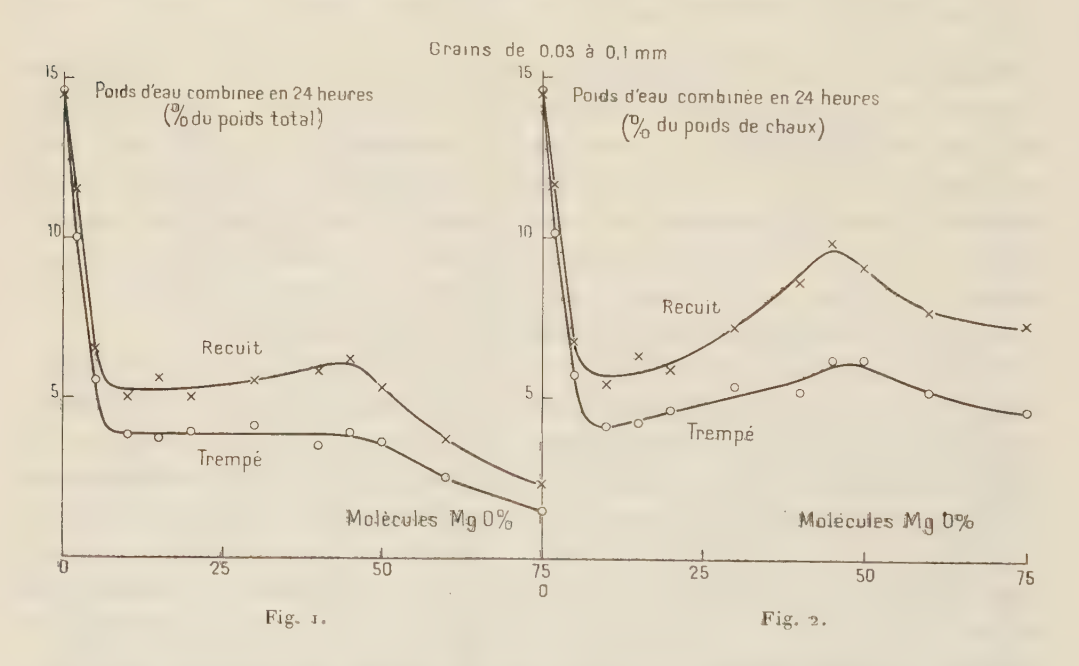


Fig. 1. Fig. 2.

Si l'on considère les teneurs en magnésie croissantes, les courbes précédentes mettent essentiellement en évidence les particularités suivantes :

1° Une diminution considérable de la vitesse d'hydratation jusque vers 5 mol % MgO.

2° Entre 10 et 45 mol % MgO, la vitesse d'hydratation rapportée au poids total évolue relativement peu (*fig.* 1). Par contre, la vitesse d'hydratation rapportée au poids de chaux (*fig.* 2) croît sensiblement et atteint une

valeur maximum, pour une composition très voisine de celle de l'eutectique CaO-MgO.

3° Enfin pour des teneurs en magnésie plus élevées encore, la vitesse d'hydratation diminue, le phénomène étant naturellement beaucoup moins marqué figure 2 que figure 1.

4° Sauf dans le cas de la chaux pure, la vitesse pratique d'hydratation des produits recuits est supérieure à celle des produits trempés.

Les différentes singularités précédentes s'expliquent, d'une part par la formation de solutions solides limitées de magnésie dans la chaux, moins sensibles à l'hydratation que la chaux pure, d'autre part par la facile hydratation de la chaux de l'eutectique (cristaux de petites dimensions).

A titre comparatif nous avons étudié deux dolomies fondues l'une provenant de Bédarieux (Hérault), l'autre de Mazagan (Maroc). Les augmentations de poids en 24 h, observées dans les conditions d'hydratation précédentes, sont environ de 4 % (après trempe) et de 5 à 6 % (après recuit à 1800° C).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un cas favorable à l'étude du* light phenomenon *des alliages d'aluminium.* Note de Mlle **Christiane Changarnier** et M. **Jean Calvet**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Le « light phenomenon » ou apparition sur certaines limites de grains de zones claires après attaque chimique, découvert par M. L. V. Haughton-Gayler [1] a été étudié par E. C. W. Perryman et J. C. Blade [2] et I. J. Polmear et H. K. Hardy [3]. Nous avons trouvé un cas plus favorable à son étude dans l'alliage RR 57 (6 % Cu_2; 0,25 % Mn; 0,12 % Ti) préparé à partir de métaux purs.

Dans Al 6 % Cu, comme dans les alliages binaires moins concentrés, le « light phenomenon » apparaît seulement dans un intervalle de température étroit. Développées au maximum à 150°, les zones, nettement plus grandes que dans Al 4 % Cu, contiennent toujours un précipité apparaissant déjà pour 5,5 % Cu et ayant, semble-t-il, les caractères micrographiques de Al_2Cu (*fig.* 1). Ti, ajouté seul (on en a mis jusqu'à 0,175 %), ne modifie rien. Mn au contraire, à dose inférieure à 0,01 %, fait disparaître complètement le phénomène observé à basse température dans l'alliage binaire à 6 %. Les zones réapparaissent vers 300° à partir d'une teneur de 0,075 % environ, mais à peu près vides cette fois, leur fréquence et leur grandeur augmentant jusqu'à un certain point avec le pour cent de Mn ajouté.

Dans le RR 57 raffiné, les zones, à peine existantes à 250°, rares et très petites

(1) *Inst. Metals*, **66**, 1940, p. 72; **70**, 1946, p. 243; **73**, 1947, p. 681.

(2) *Ibid.*, **77**, 1950, p. 263.

(3) *Ibid.*, **81**, 1953, p. 427.

à 275°, se développent considérablement en nombre et en dimension à 300°, mais n'apparaissent plus du tout à 325°. A 300°, elles sont à peine décelables après 4 jours, uniquement sur des limites, le durcissement qui s'accomplit étant terminé en moins de 10 mn et la précipitation des petites plaquettes θ′ étant complète en moins de 1 h. Puis les zones pénètrent progressivement dans l'intérieur des grains où θ′, stabilisée par l'action de Mn, n'évolue presque pas. Elles se développent encore entre 21 et 56 jours (*fig.* 2); elles ont alors souvent presque entièrement envahi certains petits cristaux, deux zones parties de deux limites opposées venant parfois se rejoindre au milieu d'un grain.

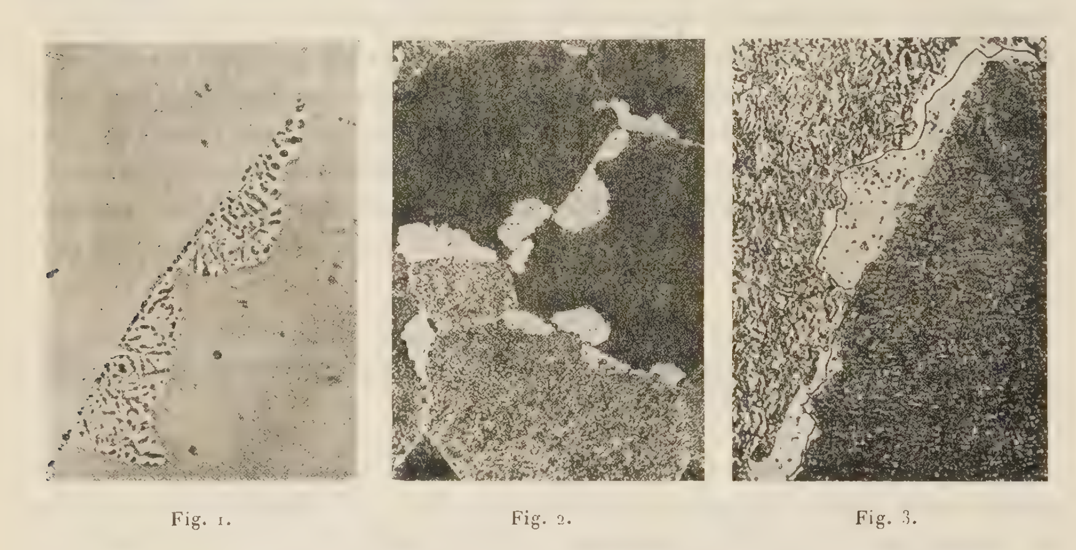


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Al 6% Cu revenu 21 jours à 150°, polissage électrolytique (× 1000).
Fig. 2 et 3. — RR 57, revenu 56 jours à 300°, polissage électrolytique puis attaque au permanganate. [Fig. 2 (× 250); Fig. 3 (× 700)].

Les zones sont bordées du côté avançant par une limite nette, en général sinueuse; elles sont presque vides, la dissolution de θ′ s'observant souvent déjà en avant de la limite mobile (*fig.* 3), en moyenne jusqu'à une distance de 2 à 3 μ mais exceptionnellement jusqu'à 6 μ. L'action de NaOH à 1 % à 50° leur attribue une teneur en cuivre de 1 à 2 %. Avec le réactif au permanganate ([4]) elles prennent une couleur individuelle correspondant à celle du grain de départ, ce qui démontre l'appartenance au même cristal. Ceci est très net sur les micrographies en couleur et visible sur la figure 3 où les zones ont une teinte plus ou moins foncée rappelant celle du cristal envahisseur, la région vide en avant de la limite mobile gardant la teinte du cristal envahi.

On n'a pas trouvé au microscope optique une seule zone incluse dans un grain, sans contact avec une limite. De même, au microscope électronique, on

([4]) Ch. Buckle, Ch. Changarnier et J. Calvet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1040.

n'a pas pu déceler la présence dans les cristaux de nouveaux cristallites, dont la formation n'a pas été non plus constatée sur les diagrammes de rayons X.

Les zones restent au moins aussi fréquentes lorsque l'alliage n'a pas été trempé mais refroidi à l'air; leur développement n'est pas davantage empêché par un maintien prolongé à 150° ou à 200° avant le revenu à 300°. Certaines additions font disparaître le « light phenomenon » du RR 57 raffiné. Ainsi, à la dose de 0,05 %, Mg diminue déjà nettement l'importance des zones qu'il élimine à peu près complètement pour une teneur de 0,25 à 0,30 %. Si est très actif aussi, et son action empêchante est déjà totale pour une dose de 0,05 %. Par contre Fe à la concentration de 0,10 % n'a pas d'effet.

En conclusion le « light phenomenon » du RR 57 semble bien être toujours une croissance de grains préexistants et pas du tout une formation de cristallites nouveaux se produisant même à l'intérieur des anciens cristaux par dédoublement de la solution solide sursaturée (fait admis par Gayler pour le 4 % Cu). La présence d'une limite intercristalline (où l'on sait que la diffusion de Cu est beaucoup plus rapide) paraît nécessaire : partant toujours de là; les zones appauvries en Cu se développent, au hasard semble-t-il, d'un cristal dans l'autre (*fig.* 2). Alors que le précipité dans les grains paraît stable dans le réseau même où il s'est formé, il est dissous et bien au devant de la limite de la zone avançante, peut-être parce que celle-ci fait partie d'un autre cristal avec lequel il n'a pas de relation particulière d'orientation. Cette dissolution et la diffusion de Cu en excès, qui a lieu nécessairement puisque les zones sont à peu près vides, sont sans doute plus faciles à la température relativement élevée de 300°.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'évolution d'une précipitation submicroscopique dans les alliages du type nickel-chrome* 80/20 *aptes au durcissement structural tenaces à chaud.* Note de MM. **Yves Baillie** et **Jean Poulignier**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Par microscopie électronique sur répliques indirectes à l'alumine, on a pu montrer comment évolue, au cours du vieillissement, la précipitation fine des alliages réfractaires au nickel-chrome aptes au durcissement structural. La fidélité des répliques a permis de tracer une courbe montrant, pour un temps donné et en fonction de la température, la variation du diamètre moyen des précipités

La méthode des répliques indirectes à l'alumine, développée par Hass et Mc Farland (¹) et reprise par Fert et Dargent (²), a été adaptée à l'étude des alliages au nickel-chrome type 80/20, additionnés d'aluminium-titane tenaces à chaud. L'expérience a montré que cette méthode possède, sur les procédés plus

(¹) *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 435.
(²) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1623.

classiques (polystyrol-silice, formvar), divers avantages, dont une fidélité suffisante pour l'étude *quantitative* de la grosseur et de l'abondance des précipitations submicroscopiques en fonction des conditions de traitement thermique.

Les études métallographiques effectuées antérieurement avaient précisé l'évolution de l'alliage au cours du vieillissement et permis de relier celle-ci à des variations de dureté ou de sensibilité à certaines attaques micrographiques spéciales; mais, le microscope optique ne permettait pas, sauf pour des températures excédant 900°, d'observer les précipités eux-mêmes ([3]), ([4]). La micrographie électronique a permis, non seulement de les déceler, mais de préciser l'évolution de leurs diamètre moyen d en fonction des conditions de vieillissement (*fig.* 1).



Fig. 1. — Électronographies d'échantillons homogénéisés par hypertrempe, puis vieillis pendant 300 h à des températures respectives de 700°, 750° et 800°C (G = 15 000). (Empreintes sur surfaces polies électrolytiquement.)

Le graphique de la figure 2 montre la variation de $\log_{10} d$ avec θ; la partie linéaire que l'on observe entre 750 et 850° implique une croissance exponentielle des microcristaux; dans ces limites, la fonction $d = 0,28.10^{-4}\, e^{0.045\theta}$ donne un accord satisfaisant avec les points expérimentaux.

Les particules ont la forme de carrés, rectangles ou losanges à angles arrondis. Elles ne se présentent jamais sous l'aspect de bâtonnets quelle que soit l'orientation du grain; on peut donc penser que les précipités ne sont pas des plaquettes. La courbe de la figure 3 montre comment varie avec la température le nombre n/s de particules par unité d'aire sur le plan de la coupe; l'allure linéaire [fonction $n/s = (-1,13\theta + 920).10^8$] ne se conserve que jusque vers 800° C; les précipités se raréfient ensuite rapidement et l'on assiste à la remise en solution.

([3]) Ch. Bückle et J. Poulignier, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 869.

([4]) J. Poulignier et P. Jacquet, *Revue de Métallurgie*, **49**, 1952, p. 541.

Le raccordement des valeurs numériques de d et n/s aux hautes températures (gros précipités), obtenues par voie optique et par voie électronique, est satisfaisant, compte tenu des erreurs expérimentales inévitables. Les lois de variation de ces mêmes grandeurs en fonction de θ et de t permettraient en

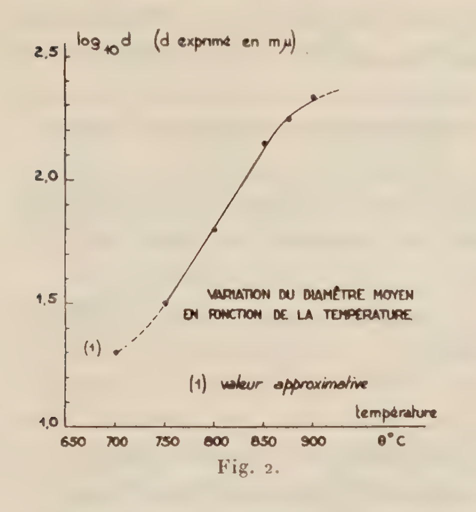


Fig. 2.

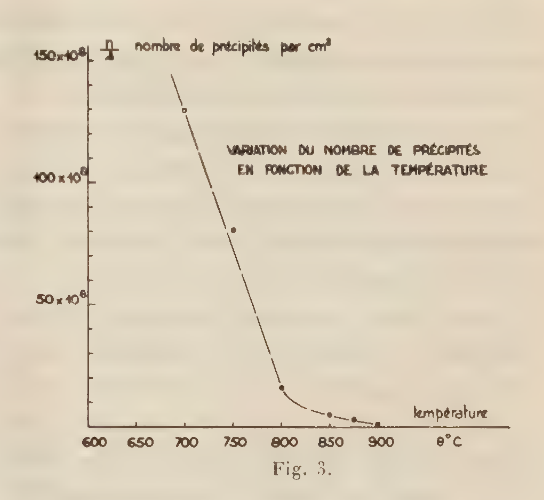


Fig. 3.

principe d'étudier les variations du volume total de précipité si l'on connaissait la distribution statistique exacte des diamètres des précipités; or, celle-ci ne peut être connue qu'indirectement, par la population dans le plan de coupe, au moyen des calculs proposés par Scheil ([5]).

Il est intéressant de rapprocher les résultats ci-dessus de ceux déduits des mesures de dureté et de constater que la partie rectiligne de la courbe $d=f(\theta)$ correspond à une portion de la courbe $H=f(\theta)$, où la dureté décroît linéairement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'alcool m-méthoxy-benzylique à partir de l'aldéhyde correspondant, par réduction catalytique.* Note (*) de M. **Jacques David**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une préparation avec un rendement voisin de la théorie peut être réalisée par hydrogénation en présence de nickel platiné selon la méthode de Delépine et Horeau, à condition de supprimer l'addition d'hydroxyde de sodium.

Nous avons cherché une méthode simple mais donnant de bons rendements pour la préparation de l'alcool *m*-méthoxy-benzylique à partir de l'aldéhyde correspondant. Les recherches de Woodward ([1]) ont abouti

([5]) *Z. Metallkunde*, **28**, 1936, p. 340.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 1478-1482.

à un mode opératoire donnant un rendement supérieur à 90 % et même quantitatif. Toutefois, il est nécessaire d'utiliser l'oxyde de platine d'Adams dont la préparation est assez délicate (²).

Dans un Mémoire présenté en 1937, à la Société chimique de France, Delépine et Horeau (³) ont recommandé l'hydrogénation à température et pression ordinaires, soit par le nickel, soit par le nickel recouvert de métaux de la famille du platine.

La vitesse de réaction est heureusement influencée par une petite quantité d'hydroxyde de sodium.

Une des applications indiquées concerne la réduction des aldéhydes hydroxy-benzoïques, dont le dérivé méta. Le Mémoire ne traite pas des aldéhydes méthoxy-benzoïques.

Nous nous sommes proposé d'essayer l'application de cette dernière méthode à l'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque.

Si l'on emploie le nickel de Raney seul, activé par lavage à la soude, d'abord à température et pression ordinaires, puis sous une pression progressivement élevée jusqu'à 55 kg. on ne parvient pas à isoler l'alcool.

La même réaction à température et pression ordinaires, faite avec le nickel recouvert de platine et en présence d'une petite quantité de soude, nous a donné un rendement de 68 % en produit pur.

En répétant cette dernière réaction sous pression d'environ 45 kg, nous avons obtenu un rendement en produit pur de 82 % après un temps de réduction de 15 à 20 mn. Toutefois, après séparation de l'alcool, il reste une petite quantité d'acide *m*-méthoxy-benzoïque représentant 4 % de la quantité d'aldéhyde mis en œuvre.

Tout se passe comme si la soude ajoutée amorçait une réaction de Cannizaro; cette hypothèse est appuyée par le fait qu'une cannizarisation croisée de l'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque et de l'aldéhyde formique donne de très bons rendements (jusqu'à 80 % d'alcool *m*-méthoxy-benzylique).

Nous avons finalement éliminé la soude et sommes arrivé au mode opératoire décrit ci-après qui nous a donné toute satisfaction.

Mode opératoire. — Nous avons activé 32,5 g d'alliage de nickel-aluminium préparé selon Raney, d'après la technique de Delépine et Horeau et en suivant scrupuleusement leur mode opératoire.

Toutefois, nous avons modifié légèrement la fin de l'opération en arrêtant les lavages pour rester en milieu alcalin; le catalyseur est mis alors en suspension dans 110 ml d'eau et on ajoute 2 ml de lessive de soude à 36° Baumé.

(²) *Organic syntheses*, Collectives, 1, 2ᵉ édit., Wiley, New-York.

(³) *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 32-39.

On agite vivement et verse en l'espace de 10 à 15 mn une solution de 1,30 g de tétrachlorure de platine dans 1300 ml d'eau.

On décante la liqueur surnageante et lave avec trois fois 220 ml d'eau, deux fois avec 200 ml d'éthanol à 96° et enfin, une fois avec 200 ml d'éthanol absolu.

Le catalyseur est transvasé dans l'appareil à hydrogénation avec 100 g d'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque et 500 ml d'éthanol absolu.

Après avoir purgé l'appareil, on porte à une pression de 45 à 50 kg; l'agitateur est mis en marche; quand la pression est tombée vers 30 kg, une nouvelle addition d'hydrogène est faite pour l'élever à 50 kg. La réduction est achevée en 25 mn, soit un peu plus longue qu'en présence de soude.

On distille d'abord l'éthanol puis l'alcool *m*-méthoxy-benzylique dont on obtient 98 g ayant un point d'ébullition de 136° sous 9,5 mm; soit un rendement de 97 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques isoxazols, isoxazolones et pyrazolones*. Note (*) de M. **Peter G. Dayton**, présentée par M. Marcel Delépine.

La substitution du groupement NH par O dans les pyrazols et pyrazolones produit parfois un effet bathochrome. Suivant le solvant on observe un changement considérable de l'absorption pour les azolones.

A la suite d'une étude sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen des pyrazols ([1]) il m'a paru intéressant de voir si l'introduction d'un O à la place de NH produisait un effet bathochrome quand on passe des pyrazols aux isoxasols et des pyrazolones-5 aux isoxazolones-5. Comme dans d'autres séries j'ai observé cet effet dans certains cas.

Sur la figure 1 sont tracées les courbes d'absorption des isoxazols suivants : diméthyl-3,5 (courbe 1); méthyl-3 tert. but.-5 (courbe 2); acide diméthyl-3,5 carboxylique-4 (courbe 3); ester phényl-5 carboxylique-3 (courbe 4). Le tert. but.-5 isoxazol absorbe comme le diméthyl-3,5 isoxazol et le diisoxazolyl de Claisen ([2]) (courbe 5) absorbe dans la région des isoxazols.

Sur la figure 2 sont tracées les courbes d'absorption des pyrazolones-5 suivantes : tert. but.-3 $C_7H_{12}ON_2$, F 210° (alcool dilué) $É_{760}$ 285° ([3]) (alcool, courbe 1)

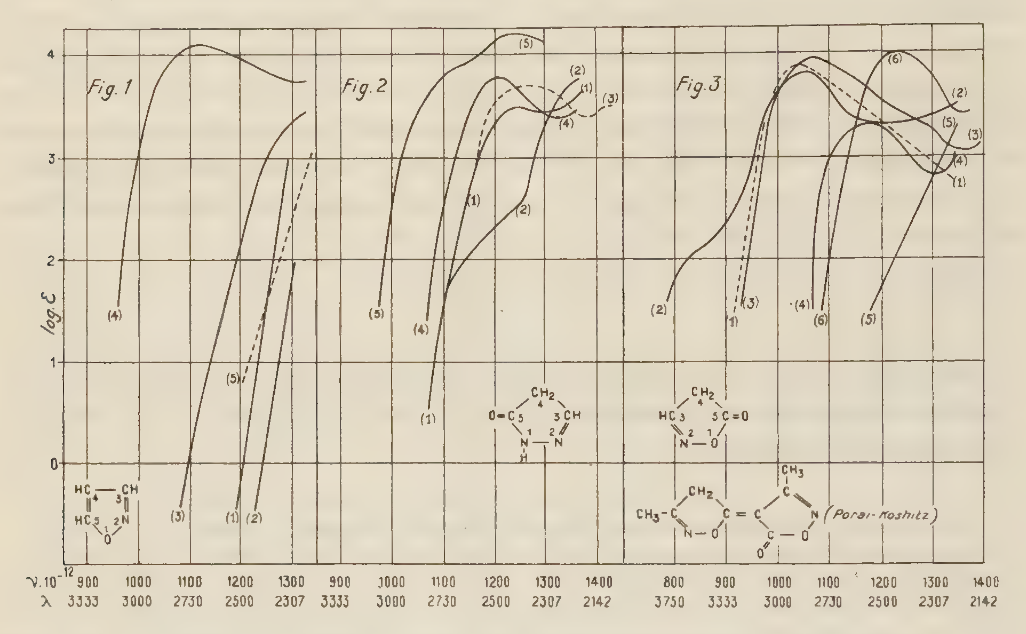
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) Dayton, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2515.

([2]) Justoni, *Gazz.*, 70, 1940, p. 796.

([3]) Le triméthylacétylacétate d'éthyle servant comme matière première peut être préparé par la réaction de Haller et Bauer à partir de la pinacoline et du chlorocarbonate d'éthyle au sein du benzène à chaud (Rdt 30 %).

(éther, courbe 2); méthyl-3 ([4]) eau, courbe 3) triméthylène (courbe 4); et phényl-1 tert. but.-3 (courbe 5). L'absorption de la méthyl-3 éthyl-4 et de la méthyl-4 pyrazolone-5 ([4]) est la même que celle de la triméthylène pyrazolone-5. Des effets bathochromes similaires ont été observés ([4]) pour les pyrazolones-5 carbonamides-1. L'absorption de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 ([5]) est la même que celle de la phényl-1 tert. but.-3 pyrazolone-5.



Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption de la « méthyl isoxazolone-5 » ([6]), ([7]) (alcool, courbe 1) (éther, courbe 2) (NaOH N/20, courbe 3) et de la tert. but.-3 isoxazolone-5 (alcool, courbe 4) (cyclohexane, courbe 5) (NaOH N/20, courbe 6). Tandis que le spectre de la « méthyl isoxazolone-5 » n'est pas en désaccord avec la structure proposée ([7]), l'analyse indique la formule $C_8H_{10}O_4N_2$.

Les importants effets hypsochromes observés pour les azolones ne me semblent pas être dus seulement à un effet de solvant, mais aussi à une tautomérie.

([4]) DEMEILLIERS, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1939.

([5]) BIQUARD et GRAMMATICAKIS, *Bull.* (4), 8, 1941, p. 254.

([6]) HANTZSCH, *Ber.*, 24, 1891, p. 496.

([7]) PORAI-KOSHITZ et CHROMOW, *J. gen.*, *Chim.* 72, 1940, p. 557. Contrairement à ces auteurs j'ai pu facilement préparer ce produit en modifiant le début de la synthèse de Hantzsch. On fait couler rapidement et simultanément (à des vitesses sensiblement égales, de la soude et du chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé sur l'acétylacétate d'éthyle à la température ordinaire. Il faut éviter un échauffement excessif. On laisse reposer 4-6 h, acidifie, et dilue par son volume de glace. On recristallise dans 50-70 fois son volume d'eau et continue la purification suivant Hantzsch.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'aldéhyde benzoïque sur divers polyols en présence d'échangeurs de cations.* Note de MM. **Pierre Mastagli**, **Zafiri Zafiriadis** et M[lle] **Germaine Lagrange**, présentée par M. Marcel Delépine.

D'après le présent travail, les échangeurs de cations se sont montrés catalyseurs de la formation d'hétérocycles (acétals) à partir d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et de quelques polyols.

Dans une Note précédente, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'alcools aliphatiques [1].

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et successivement l'éthylène-glycol, le butane-diol-1.3 et la glycérine.

Nous avons constaté que la présence d'échangeurs de cations favorise la formation d'hétérocycles, la réaction se faisant sur toutes les fonctions alcools des polyols.

Pour l'éthylène-glycol et le butane-diol-1.3, il faut une molécule d'aldéhyde benzoïque pour une molécule de glycol. Pour la glycérine, il faut trois molécules d'aldéhyde benzoïque pour deux molécules de glycérine.

Résultats. — *Éthylène-glycol.* — 30 g d'aldéhyde benzoïque, 18 g d'éthylène-glycol sont chauffés en présence de 10 g d'échangeurs de cations (du type résine phénolique sulfonée) au bain d'huile à 140-150° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (3 à 4 h). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on sépare le produit hétérocyclique formé par distillation sous vide. Rendement de l'ordre de 20 %.

Corps obtenu :

$$C_6H_5-CH\langle\begin{matrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix}$$ éthylènacétal du benzaldéhyde ($C_9H_{10}O_2$)

$\acute{E}_{25}$ 129° C; n_D^{18} 1,5285; d_4^{18} 1,119 [2].

Butane-diol 1.3. — On chauffe 30 g d'aldéhyde benzoïque, 30 g de butane-diol-1.3, 10 g d'échangeurs de cations et l'on extrait de la même manière que précédemment.

Corps obtenu :

$$C_6H_5-CH\langle\begin{matrix}OCH-CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix}$$ 3 méthyl-propylènacétal du benzaldéhyde ($C_{11}H_{14}O_2$)

$\acute{E}_{10}$ 162°; n_D^{18} 1,5165; d_4^{18} 1,065 [3].

---

(1) Lagrange, Mastagli et Zafiriadis, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 616.

(2) Hibbert et Timm, *Am. Soc.*, 46, 1924, p. 1286.

(3) Franck et Gigerl, *Monatshefte für Chemie*, 49, 1928, p. 16.

Glycérine. — On chauffe 30 g d'aldéhyde benzoïque, 20 g de glycérine, 10 g d'échangeurs de cations. On isole de la même façon un produit dont l'analyse cadrerait avec la formule brute de ($C_{27}H_{28}O_6$) et auquel on pourrait attribuer la structure suivante :

```
                  CH2--O
                  |        \CH--C6H5
          /OCH2—CH  —O/
C6H5—CH<
          \OCH2—CH  —O\
                           \CH—C6H5
                  CH2 —O/
```

benzyl di (oxyméthylène diéthylènacétal du benzaldéhyde)

	Analyse calculé.	Analyse trouvé.
C %	72,32	72,11
H %	6,25	6,13

$É_2$ 210°; n_D^{18} 1,5455; d_4^{18} 1,218.

Conclusions. — 1° La présence de l'échangeur de cations catalyse la formation des hétérocycles. En effet, les mêmes corps chauffés comme précédemment mais sans la présence d'échangeurs de cations ne réagissent pas.

2° Comme pour la formation d'acétals à partir des alcools aliphatiques, *il ne se forme pas de résines*. Donc, la partie du polyol et de l'aldéhyde qui n'a pas réagi peut être récupérée et l'on peut recommencer l'opération avec une nouvelle quantité d'échangeur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation de deux bistéroïdes formés au cours de la réaction de Salkowski du cholestérol.* Note de MM. **Jean Chopin**, **Raymond Dulou** et **Yves Raoul**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Communication (¹), nous avions montré que l'action de l'acide sulfurique concentré sur une solution chloroformique de cholestérol (réaction colorée de Salkowski) donne naissance, entre autres produits, à deux hydrocarbures bistéroïdes insaturés, de formule $C_{54}H_{86}$ ou $C_{54}H_{88}$, dénommés « corps 280 » et « corps 312 » suivant la longueur d'onde respective en mμ de leur maximum d'absorption dans l'ultra-violet.

Nous avions alors identifié le corps 312 avec le 3-3′ bi-Δ 3.5 cholestadiényle (I), obtenu précédemment (²) par déshydratation du pinacol de la Δ 4-choles-

(¹) R. Dulou, J. Chopin et Y. Raoul, *Bull. Soc. Chim.*, 18, (5), 1951, p. 616.

(²) Windaus, *Ber.*, 39, 1906, p. 518.

ténone-3

(I)

Pour le corps 280, nous avions proposé, sur la base de nombreuses analogies physico-chimiques, la formule (II) correspondant au 3.3′-bi-Δ 2.4-cholestadiényle

(II)

La solubilité extrêmement faible des corps « 312 » et « 280 » dans la plupart des solvants rend très difficile l'étude de leur structure. Toutefois, nous avons pu obtenir par hydrogénation catalytique dans le cyclohexane à 50-60° en présence de platine Adams deux hydrocarbures saturés isomères $C_{54}H_{94}$, aussi bien à partir du « corps 280 » que du corps « 312 ».

Ces deux hydrocarbures saturés sont séparables par leur différence de solubilité dans le chloroforme. Après filtration à chaud, puis évaporation du cyclohexane, le produit d'hydrogénation est repris dans le chloroforme bouillant. Par refroidissement se séparent des paillettes brillantes, F (en capillaire scellé) = 418-420° (corrigé), de pouvoir rotatoire trop faible pour être mesuré à la concentration maximum possible.

Analyse : trouvé C % : 87,29; 87,27; H % : 12,86; 12,88; calculé pour $C_{54}H_{94}$: C % : 87,25; H % : 12,75.

Par évaporation lente des eaux mères, se forment de longues aiguilles, F (en capillaire scellé) = 399°-410° (corrigé), $[\alpha]_j^{19°} = +38°$ ($CHCl_3$).

Analyse : trouvé C % : 87,10; 87,05; H % : 12,35; 12,17.

L'hydrogénation des quatre doubles liaisons du corps « 312 » (I) fait apparaître quatre carbones asymétriques en 3, 5, 3′ et 5′, mais comme dans la série des stérols simples, les diènes 3.5 conduisent en milieu neutre au cholestane, nous pouvons admettre qu'il en est de même dans la série des bistéroïdes et les deux produits isolés pourraient correspondre aux deux

bicholestanes isomères différant par la configuration des carbones 3 et 3′ :

H H H H H H H H

L'isomère de pouvoir rotatoire nul est probablement identique au 3.3′-bicholestane obtenu par hydrogénation catalytique du 3.3′-bicholestéryle et de (I) par Squire ([3]).

L'identité des produits d'hydrogénation des corps 280 et 312 établit désormais en toute certitude le squelette carboné du corps 280 et confirme l'hypothèse que nous avions précédemment émise à ce sujet, l'emplacement des doubles liaisons restant encore à démontrer sans équivoque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'acides* R′R″ArC—COOH *par déshalogénation alcaline ou argentique des cétones* R′R″CCl—CO—Ar. Note de Mlle **Henriette Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des alcalis sur les cétones α-chlorées (I) R′R″CCl—CO—Ar conduit en milieu hydroalcoolique à la formation des cétols correspondants, en milieu anhydre à la formation partielle d'acides transposés. La déshalogénation par les sels d'argent et de mercure conduit dans tous les cas à la formation simultanée de cétol et d'acide transposé. La proportion d'acide formé varie en fonction de R′ et R″.

En poursuivant l'étude des cétones α-chlorées du type (I) R′R″CCl—CO—Ar [$Ar = C_6H_5$, $R' = R'' = CH_3$ ou C_2H_5 et $R' = C_2H_5$, $R'' = C_3H_7$ ([1])] nous avons examiné le comportement de ces cétones vis-à-vis des alcalis, dans diverses conditions, et vis-à-vis des réactifs électrophiles tels que les sels d'argent et de mercure. Nous avons mis en évidence les faits suivants : La déshalogénation alcaline en milieu hydroalcoolique, dans tous les cas, conduit à la formation du cétol correspondant [schéma (I*a*)]. Par contre, la déshalogénation par la soude ou la potasse anhydre en présence de solvant hydrocarboné à chaud conduit à la formation d'une faible quantité d'acide par une réaction de transposition [schéma (I*b*)]. Ce résultat indique que la transposition de Faworsky est plus générale qu'on ne le supposait.

$$\begin{array}{ccccc} R'R''C(OH)-CO-Ar & \xleftarrow{(a)} & R'R''CCl-CO-Ar & \xrightarrow{(b)} & R'R''C(Ar)-C(=O)OH \end{array}$$

Schéma I.

([3]) *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2586.

([1]) H. Larramona, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 849; 235, 1952, p. 66.

La déshalogénation de cétones (I) par les sels d'argent et de mercure conduit dans tous les cas à la formation simultanée d'acide transposé [schéma (II*b*)] et de cétol non transposé [schéma (II*a*)] ([2]). La proportion de ces deux produits n'est pas influencée par la nature du cation (Ag^+ ou Hg^+) par contre, elle est conditionnée par les vitesses relatives des réactions (*a*) et (*b*) qui dépendent de la nature des radicaux substituants R′, R″. En effet, la proportion d'acide, obtenu par l'action tant de l'acétate que de l'oxyde ou du nitrate d'argent,

Schéma II.

diminue avec l'augmentation du poids moléculaire des radicaux R′, R″. Cette diminution est particulièrement marquée lorsque l'on passe du radical méthyle au radical éthyle. Le mécanisme de la déshalogénation électrophile des cétones α-halogénées proposé par B. Tchoubar ([3]) est susceptible de donner une explication satisfaisante de l'influence exercée par les radicaux R′, R″ sur les vitesses relatives des réactions (*a*) et (*b*). L'ion électrophile Ag^+ (ou Hg^+) intervient en tant qu'inducteur d'ionisation de la fonction chlore et de la fonction carbonyle en donnant lieu à la formation d'un complexe intermédiaire (A). La formation d'acide (*b*) qui résulte de la fixation d'eau sur le carbone du carbonyle a une vitesse v_b qui est fonction de la réactivité du carbonyle. Or on sait que celle-ci est sensible aux effets stériques de radicaux voisins. Dans le cas particulier des cétones chlorées (I) les radicaux R′, R″ créent un encombrement qui influence la vitesse de la réaction (*b*) en la diminuant. Par ailleurs, diverses études sur la vitesse d'ionisation d'halogénures tertiaires RRRCCl [solvolyse ([4]) ou hydrolyse en présence de sels d'argent ([5])] ont montré que celle-ci augmente notamment lorsque les radicaux méthyle sont remplacés par des homologues supérieurs. Par conséquent, on est en droit de supposer que dans la molécule de cétone halogénée (I), le rapport des vitesses v_a/v_b des réac-

---

([2]) Les produits carbonylés résultant de la déshalogénation argentique et mercurielle sont constitués par un mélange de cétol et de produits de coupure.

([3]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 720.

([4]) E. D. Hughes, *Quarterly Rev.*, 5, 1951, p. 245 et p. 269.

([5]) Ch. Prévost et Singer, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1068; Ch. Prévost, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 288.

tions (*a*) et (*b*) augmente tout particulièrement lorsque les radicaux substituants méthyle ($R' = R'' = CH_3$) sont remplacés par les radicaux éthyle ou propyle. Ceci correspond à une diminution de la proportion d'acide formé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Action d'un excès de potasse hydroalcoolique normale.* — A froid : la chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone conduit au cétol correspondant ([6]). La chloro-1 éthyl-1 propylphénylcétone conduit à l'hydroxy-1 éthyl-1 propylphénylcétone $É_{25}$ 147-149°; n_D^{23} 1,5215 [semi-carbazone F 196-197° (bloc)]. La chloro-1 éthyl-1 butylphénylcétone conduit à l'hydroxy-1 éthyl-1 butylphénylcétone $É_{23}$ 147-148°; n_D^{21} 1,5120 [semi-carbazone F 163-164° (bloc)]. Dans tous les cas, les rendements sont théoriques.

2° *Action des alcalis solides, en excès dans le cyclohexane.* — A froid : la chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone conduit après 48 h d'agitation à la formation de produits carbonylés qui ne sont ni le cétol, ni la cétone éthylénique, et qui semblent être des produits de coupure. Signalons que certains auteurs ([6]) ont obtenu dans les mêmes conditions le cétol à partir de la cétone bromée correspondante.

A chaud : la chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone, la chloro-1 éthyl-1 propylphénylcétone et la chloro-1 éthyl-1 butylphénylcétone conduisent respectivement à la formation de 3, 10 et 10 % d'acide transposé F 77-78° ([6]), F 93° ([7]) et F 72-74°, ceux-ci sont accompagnés de produits carbonylés non identifiés.

3° *Action des sels d'argent et de mercure.* — La chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone, la chloro-1 éthyl-1 propylphénylcétone et la chloro-1 éthyl-1 butylphénylcétone chauffées 100 h à reflux en présence d'un excès de réactif en solution hydrodioxanique conduisent respectivement à la formation de 70, 40 et 30 % d'acides transposés et de 30, 60 et 70 % de cétols correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les composés aminés éthyléniques* cis *et* trans. Note de M. **Martin Olomucki**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quelques amines tertiaires éthyléniques *cis* et *trans* de formule générale :

$RCH{=}CH(CH_2)_nN(CH_3)_2\ldots,\quad R{=}CH_3,\ C_2H_5\quad\ldots,\quad n = 1 \text{ ou } 2$

ainsi que les deux stéréoisomères du diméthylamino-1 butène-2 *ol*-4 ont été synthétisés et leurs propriétés comparées.

En vue d'étudier l'influence d'une liaison multiple sur le comportement chimique, physique et pharmacologique d'amines tertiaires et de sels d'ammonium quaternaires, Marszak et ses collaborateurs ([1]) ont réalisé la synthèse de nombreux composés acétyléniques et éthyléniques, dans lesquels la liaison non saturée se trouve en diverses positions aussi bien vis-à-vis de la fonction azotée, que vis-à-vis d'autres fonctions éventuellement présentes dans la molécule. L'étude pharmacologique de ces composés a mis en évidence l'influence favorable de la triple liaison sur

(6) A. C. COPE et S. GRAHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4702.

(7) BODROUX, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1910, p. 847.

(1) MARSZAK, JACOB, EPSZTEIN et OLOMUCKI, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 246 et publications précédentes de 1950, 1951 et 1952.

le développement de certaines propriétés (exaltation de l'activité muscarinique).

D'après le comportement des composés éthyléniques déjà essayés ([1]) la double liaison ne semble pas exercer la même action que la triple. Parmi ces produits, ceux qui contiennent la fonction éthylénique au milieu de la chaîne ont été préparés par semi-hydrogénation catalytique des composés acétyléniques correspondants et, de ce fait, possèdent vraisemblablement la structure *cis*; l'étude parallèle des isomères *trans* s'imposait.

Aucun terme de cette dernière série n'était à notre connaissance décrit lorsque nous avons entrepris ce travail. Récemment Campbell, Fatora et Campbell ([2]) ont signalé la préparation du *trans*-diméthylamino-1 heptène-2.

Dans cette Note nous indiquerons la synthèse et les propriétés des stéréoisomères *cis* et *trans* de quelques amines et d'un amino-alcool éthylénique contenant la double liaison en diverses positions, ainsi que des composés d'ammonium quaternaires correspondants.

Comme matières premières pour ces systèmes, nous avons utilisé les amines tertiaires et les composés d'ammonium quaternaires préparés antérieurement dans notre laboratoire ([3]), ([4]). Le diméthylamino-1 butyne-2 *ol*-4 a pu être obtenu par une nouvelle voie : action de la diméthylamine en solution éthérée sur le chloro-1 butyne-2 *ol*-4, lui-même préparé selon les indications de Whiting ([5]).

Les composés éthyléniques *cis* à fonction amine tertiaire ont été préparés par semi-hydrogénation catalytique des bases acétyléniques correspondantes en présence de palladium sur alumine, méthode déjà signalée par nous précédemment pour la synthèse de certains de ces produits. Les isomères *trans* ont été préparés à partir des mêmes composés acétyléniques en employant comme agent réducteur le sodium dans l'ammoniac liquide, technique due à Campbell et Eby ([6]). Les sels d'ammonium ont été obtenus soit par iodométhylation des bases tertiaires, soit directement par semi-hydrogénation des composés acétyléniques correspondants ([3]), ([7]). Les produits ainsi préparés et leurs propriétés sont indiqués dans le tableau ci-après.

On remarquera que les points d'ébullition des isomères *cis* et *trans* sont très rapprochés. Les indices de réfraction accusent de légères différences, qui toutefois ne présentent aucun caractère de régularité. Par contre, la densité de tous les composés éthyléniques *trans* est inférieure à celle

---

([2]) *J. Org. Chem.*, **17**, 1952, p. 1141.

([3]) Marszak et Marszak-Fleury, *Bull.*, 1950, p. 1305.

([4]) Marszak et Epsztein, *Bull.*, 1952, p. 441.

([5]) Fraser et Raphaël, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 227.

([6]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 216 et 2683.

([7]) Epsztein, Olomucki et Marszak, *Bull.*, 1952, p. 777.

des isomères *cis* correspondants. Des différences très nettes sont observées pour les points de fusion de sels d'ammonium quaternaire dérivés des amines étudiées, le composé *trans* fondant à une température plus élevée que son isomère *cis*, sauf dans le cas de l'aminoalcool. Des mesures de pK montrent que les composés *cis* sont des bases légèrement plus faibles que les composés *trans* correspondants (différence de 0,2 unité environ).

Produit.		Ébullition.		d_{20}^{20}.	Dérivé iodométhylé (F°C).
C_4H_9CH	*cis* (3)....	77° 38 mm	n_D^{16} 1,4360	0,7760	116
$=CHCH_2N(CH_3)_2$..	*trans* (2)...	70°-70°,5/25 mm	n_D^{16} 1,4335	0,7710	170
CH_3CH	*cis*.......	60°/80 mm	n_D^{18} 1,4275	0,7746	214
$=CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$.	*trans*.....	61° 85 »	n_D^{18} 1,4250	0,7701	267
C_2H_5CH	*cis*.......	61°/45 »	n_D^{16} 1,4300	0,7808	165
$=CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$.	*trans*.....	73°/60 »	n_D^{16} 1,4310	0,7780	193-194
$HOCH_2CH$	*cis* (3) ...	85°/15 »	n_D^{15} 1,4655	0,9171	98
$=CHCH_2N(CH_3)_2$..	*trans*.....	73°/ 2 »	n_D^{15} 1,4640	0,9156	85-86

La fréquence Raman caractéristique de la double liaison se place pour le *cis*-diméthylamino-1 heptène-2 (tF) et pour le *cis*-diméthylamino-1 hexène-3 (F) à 1665 cm^{-1}, et pour leurs isomères *trans* (respectivement tF et F) à 1675 cm^{-1}. Cette étude est poursuivie.

MINÉRALOGIE. — *Sur les conditions de cristallisation des minéraux kaoliniques dans le sidérolithique d'Aquitaine.* Note de M. **Georges Kulbicki**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Les argiles du sidérolithique de transport d'Aquitaine sont constituées essentiellement de kaolinites sédimentaires dans lesquelles nous trouvons fréquemment trois minéraux secondaires : dickite, kaolinite et halloysite. L'observation des gisements et des plaques minces montre qu'ils résultent tous de recristallisations à partir de solutions ou de gels silico-alumineux provenant de l'attaque des kaolins sédimentaires par des eaux sulfuriques [1]. Ces solutions ou ces gels ont, en général, recristallisé à proximité, parfois au sein même des niveaux où ils ont pris naissance.

Il nous a paru intéressant de rechercher les facteurs qui orientent la cristallisation vers l'un ou l'autre des trois minéraux cités.

1. *Genèse de la dickite.* — Nous avons trouvé de la dickite dans certains niveaux bitumeux et hyperalumineux de la région de Montguyon (Charente).

---

(1) L'acide sulfurique résulte de l'oxydation de pyrites sédimentaires contenues dans l'argile.

Elle forme, comme la kaolinite, des empilements vermiculaires de plaquettes et s'en distingue par son signe optique positif.

Le kaolin, brun et isotrope, qui contient ces vermicules, renferme également de très nombreuses paillettes d'hydrargillite. L'observation en plaques minces d'échantillons provenant des différents horizons des gisements nous a montré que *la dickite n'existe que dans les niveaux à hydrargillite* tandis que, dans les zones peu ou pas alumineuses, les recristallisations ont donné seulement des vermicules de kaolinite.

Il semble donc qu'il y ait un lien entre la recombinaison de la silice et de l'alumine en dickite et la présence de feuillets d'hydrargillite. Nous pensons que, par fixation de silice sur les couches superficielles de l'hydrargillite, le réseau de ce minéral a servi de germe à l'édification du réseau kaolinique : il s'est formé de la dickite dont le réseau prolonge pratiquement celui de l'hydrate d'alumine (2). Par contre, en l'absence d'hydrargillite, il s'est formé de la kaolinite par le même processus que dans les exemples suivants.

2. *Genèse de la kaolinite.* — La kaolinite de formation secondaire est très fréquente dans les formations sidérolithiques au voisinage des niveaux pyriteux. Elle possède le faciès vermiculé classique.

L'observation de très nombreuses plaques minces nous a conduit à lier sa présence à celle de micas blancs détritiques. Ces derniers existent en proportions variables dans presque tous les niveaux des formations sidérolithiques. Dans les zones à vermicules, toutes les particules micacées visibles au microscope servent de base à des cristaux de kaolinite : à leurs deux extrémités, les lamelles de clivage sont ouvertes en éventail et des vermicules s'y sont développées. L'extinction simultanée des deux minéraux dans toutes leurs plages (en particulier celles qui sont parallèles à p) indiquent que leur accolement est épitaxique. Nous avons observé fréquemment ce phénomène dans d'autres formations que le sidérolithique, en particulier dans plusieurs niveaux de tonstein du bassin houiller de Carmaux.

Dans cette épitaxie, le rôle du mica n'est pas d'orienter simplement le réseau de la kaolinite. S'il en était ainsi, on pourrait voir, aussi bien, des vermicules se développer à partir de clivages de micas trioctaédriques comme la biotite, ce que nous n'avons jamais observé. Nous pensons que, dans le milieu acide de la roche, la muscovite est transformée superficiellement en kaolinite qui sert elle-même de point de départ aux cristal-

---

(2) Rappelons que l'hydrargillite et la dickite sont monocliniques avec $\beta = 85°29'$ pour la première, $\beta = 83°11'$ pour la seconde, alors que la kaolinite est triclinique avec $\alpha = 91°8'$, $\beta = 104°5'$; *Cf.* G. W. Brindley, *X-Ray Identification and crystal structures of clay minerals*, London, 1951.

lisations. (On sait que les micas alumineux s'altèrent facilement en kaolinite; chimiquement, ce sont d'ailleurs les seuls qui puissent le faire.)

3. *Genèse de l'halloysite.* — L'halloysite des formations sidérolithiques d'Aquitaine se rencontre, en nodules ou en filonets, dans le kaolin sédimentaire contenant des vermicules de kaolinite. L'halloysite des nodules et celle des filonets ont les mêmes propriétés optiques (N_m, 1,53; B, 1 à 3/1000e) qui les distinguent facilement de la kaolinite, mais possèdent une structure différente : la première, massive et largement cristallisée, nous a montré au microscope électronique des tubes bien formés, alors que la seconde, finement feuilletée, présente des particules vaguement hexagonales aux contours recroquevillés.

Nous pensons que la forme tubulaire des particules de l'halloysite en nodules est due à une cristallisation en l'absence de germes et que celle des particules de l'halloysite feuilletée résulte du développement du réseau sur les arêtes de cristaux hexagonaux de kaolinite détritique dont les vestiges subsistent parfois dans les clichés que nous avons réalisés.

Conclusion. — Nos diverses observations montrent l'importance des phénomènes d'épitaxie dans la cristallisation des minéraux kaoliniques : des différences de germes paraissent seules déterminer les formes de néogenèses des minéraux kaoliniques à partir de solutions acides silico-alumineuses.

D'autre part, l'opinion de certains auteurs, selon laquelle l'halloysite ne serait qu'une étape dans la formation de la kaolinite paraît, ici, nettement infirmée.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le niveau marin de* + 8 m, *le long de la côte vendéenne.* Note de Mme **Mireille Ters**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

La côte vendéenne est constituée alternativement par des zones basses bordées d'estrans sableux et de dunes, et par des falaises qui tranchent verticalement des surfaces horizontales de 8 à 12 m d'altitude au-dessus du zéro marin. Il s'agit tantôt de surfaces structurales, constituées de Lias et de Jurassique (comme de Bourgenai à Saint-Vincent-sur-Jard), tantôt de surfaces d'aplanissement arasant les micaschistes et les gneiss redressés, comme aux environs des Sables-d'Olonne. Que représentent ces surfaces de 8-12 m ? Elles sont fréquemment emboîtées dans une plate-forme de 25-30 m (à Saint-Martin-de-Brem, au Puits d'Enfer), ce qui laisse supposer qu'elles constituent des plates-formes d'abrasion. Mais, à une exception près, on n'y trouve aucun dépôt, d'où l'intérêt de celui de la pointe du Payré et des marmites perchées de la Sauzaie.

1. La terrasse du Payré. — Au Sud-Est des Sables-d'Olonne, entre

la pointe du Payré et Jard, la falaise est constituée de micaschistes redressés; sur leur tranche aplanie s'étend une couverture subhorizontale de Lias silicifié, épaisse de 2 à 4 m. A 1 km à l'Est de la pointe, cette couverture est enlevée sur 300 m de longueur et la dépression ainsi formée est remblayée par un dépôt sableux, dont la base est à 8 m, la surface à 12 m.

Coupe du dépôt.

Couches.		
8....	1 m	Limon éolien
	1	Cailloutis de solifluction à blocs de lias anguleux
	1	Sable grossier, rouille et gris, mélange d'argile, avec quelques blocs anguleux
7....	0,6 m	Argile grise
6....	0,2	Sable ocre à gravillon
5....	0,4	Sable blanc fin
4....	0,2	Sable ocre, contenant quelques galets anguleux
3....	0,3	Croûte cimentée de sable ocre, formant corniche
2....	0,1	Sable jaune ocre
1....	0,8 à 1 m	Sable jaune à blocs de Lias silicifié anguleux, de 10 à 30 cm de long, et galets de quartz, roulés et anguleux
	3 m	Micaschistes

D'après leur analyse granulométrique et morphiscopique, les couches se répartissent en deux catégories : 1° les couches 1, 2, 3, 4, 6, 8, caractérisées par des grains de quartz de 0,1 à 1 mm, assez mal calibrés, enduits d'oxyde de fer et complètement éolisés (80 à 100% de ronds-mats, à la taille de 0,8 mm); 2° les couches 5 et 7, caractérisées par l'association de grains de quartz ronds-mats assez gros (0,8 mm en moyenne) et d'une poudre de quartz blanche, noyée dans une gangue d'argile grise. Dans la couche 7, on trouve quelques émoussés-luisants, de taille comprise entre 0,1 et 0,2 mm. L'alternance de ces deux groupes montre l'irrégularité de la sédimentation.

Quelle est la nature de ce dépôt ? S'il remblayait une vallée, on devrait trouver des traces du cours d'eau correspondant; or, il n'en est rien; les bancs liasiques de la plate-forme sont en place tout autour de cette terrasse, isolée en bordure de la falaise. La formation de base à blocs très anguleux enrobés de sable, est identique aux éboulis de pied de falaise actuels. La superposition de couches à sédimentation alternativement sableuse et argileuse au-dessus de cette couche de base est normale dans une formation de plage. Enfin, d'après sa situation dans une partie dégradée de la falaise surplombant l'estran actuel, ce dépôt ne peut être que marin, quoique je n'y aie trouvé ni fossiles, ni glauconie. Le niveau de la haute plage actuelle, au pied de la falaise, est de 4 m au-dessus du zéro marin; la surface de cette plage fossile est donc à un niveau relatif de 12—4=8 m.

Date de formation de la terrasse. — Elle est recouverte par du head daté par des silex moustériens. Elle appartient donc à un niveau transgressif antérieur à la dernière glaciation. Comme elle est installée dans une partie dégradée de la plate-forme de 12 m, elle se rattache au niveau bas-monastirien des côtes de Bretagne.

Remarque. — L'éolisation des grains de sable est anormale pour une formation de plage; si cette terrasse avait remanié d'anciennes dunes littorales, les grains devraient avoir toutes les formes intermédiaires entre les non usés, les émoussés-luisants et les ronds-mats; or, ce dépôt contient presque exclusivement des grains ronds-mats. Il faut donc admettre que lors de la formation de cette plage, la mer remaniait les sables d'une formation antérieure plus éolisée qu'une dune littorale, très probablement ceux des dunes désertiques du Quaternaire ancien, amenés au rivage par les terrasses fluviatiles de 50, de 30 et de 15 m (1).

2. Les marmites perchées de la Sauzaie. — A 6 km au Sud de Saint-Gilles, l'éperon de porphyroïde sur lequel était construit le corps de garde de la Sauzaie est recouvert d'une plate-forme horizontale, large de plus de 50 m; elle disparaît à l'Est sous des dunes perchées. Elle s'étend à 12 m au-dessus du zéro marin; au ras de la falaise, elle est dégradée sur 4 à 5 m de largeur et creusée de rigoles, de cuvettes et de marmites circulaires, à parois lisses, dont le diamètre est de 0,4 m et la profondeur de 0,35 m. L'étude des marmites qui se forment actuellement sur l'estran offre un moyen de comparaison très sûr pour évaluer l'altitude relative des marmites perchées; en effet, les marmites actuelles se forment toujours entre 3 et 5 m sur la côte vendéenne, l'amplitude maximum de la marée étant de 6 m. Ces marmites perchées étant creusées entre 10 et 11 m, leur niveau relatif est donc supérieur de 7 à 8 m au niveau actuel. Elles apportent la preuve d'un stationnement marin à cette altitude.

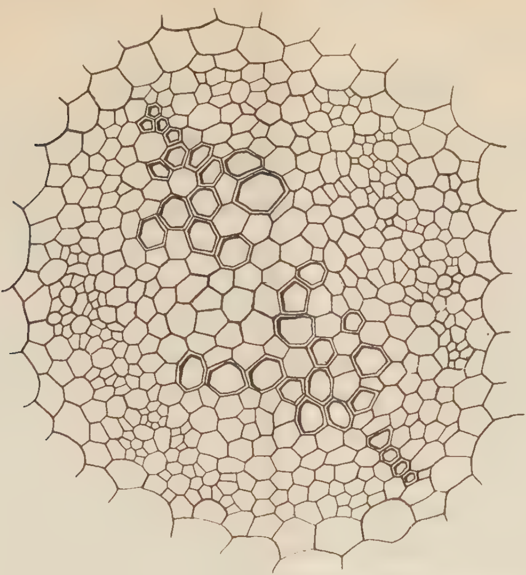
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la prolifération cellulaire des hypocotyles de Radis traités par des extraits de tige de Vigne-vierge et de tubercule de Topinambour.* Note de Mlle **Juliette Besset**, présentée par M. Roger Heim.

Des extraits de tissus végétaux appliqués sur des hypocotyles de Radis peuvent stimuler le fonctionnement de la zone génératrice libéro-ligneuse. Ceci peut conduire à la mise au point d'un test permettant de doser les substances de division contenues dans les tissus.

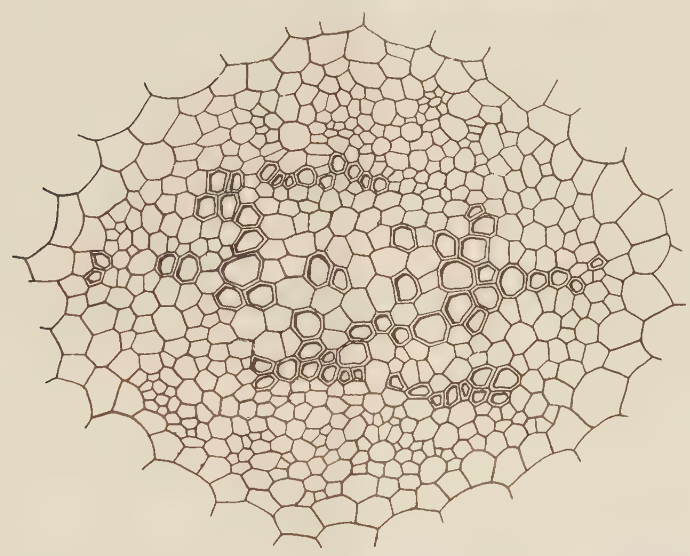
Nous avons récemment montré que les hypocotyles de Radis sont très sensibles aux substances de division, même lorsque celles-ci sont employées

(1) M. Ters, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, séance du 18 mai 1953 (sous presse).

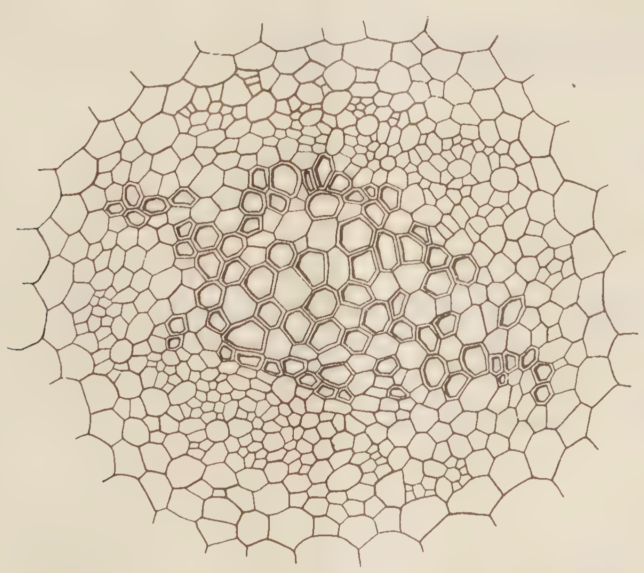
Coupes pratiquées au sommet d'hypocotyles de plantules de Radis ayant subi l'action d'extraits de tissus végétaux.



A. — Hypocotyle témoin. Pas de cambium organisé.



B. — Hypocotyle traité par un extrait de 300 mg de tige de Vigne-vierge.
La zone génératrice a fonctionné. On constate l'apparition de vaisseaux d'origine secondaire.



C. — Hypocotyle traité par 300 mg de bourgeon de Topinambour.
Même réaction histogène qu'en B, mais légèrement plus accentuée.

à faibles doses [1]. Il nous a paru intéressant de connaître leur sensibilité à l'égard des extraits de tissus végétaux susceptibles de contenir des facteurs de division. Ces extraits furent préparés à partir de tiges de Vigne-vierge et de bourgeons de Topinambour. En nous inspirant de la méthode classique utilisée par Van Overbeek pour les auxines, nous avons fait macérer 20 g de tissu dans 100 cm^3 d'éther. Cette macération était faite à la glacière entre 0 et 4° pendant 6 h. L'éther était alors décanté dans une ampoule à distiller, puis évaporé jusqu'à un volume de 3-4 cm^3 environ. Le résidu était versé dans un petit bécher contenant 10 cm^3 de gélose à 2 %. Après évaporation complète de l'éther, les substances de croissance ont diffusé dans la gélose. Celle-ci a été introduite dans des petits tubes en verre d'une capacité de 0,15 cm^3. Reprenant la technique décrite dans un travail antérieur [1], nous avons posé ces tubes sur des hypocotyles de Radis âgés de 4 jours, ayant été sectionnés transversalement 3-4 mm sous le nœud cotylédonaire. Les hypocotyles témoins ont été coiffés d'un tube de gélose pure. Après trois jours de contact, des coupes transversales pratiquées au sommet de l'hypocotyle nous ont permis d'observer une prolifération cellulaire importante sous l'action des extraits, avec formation de vaisseaux secondaires et lignification des cellules parenchymateuses de la moelle. Les réactions obtenues étaient analogues à celles produites par l'acide α-naphtyl-acétique et β-indole-acétique [1].

Ceci indique que les plantules de Radis paraissent être un matériel commode pour déceler les substances de division que l'on peut extraire des tissus végétaux.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'effet fongostatique sélectif de l'extrait aqueux de poudre de sommités fleuries d'Hellébore.* Note de MM. **Lucien Guyot** et **Jacques Montégut**, présentée par M. Roger Heim.

L'extrait aqueux de poudre de sommités fleuries d'*Helleborus fœtidus* exerce, à faible concentration, une action sélective nette sur la microflore fongo-bactérienne du sol et de l'air; le développement des *Penicillium* est favorisé, celui des bactéries et de nombreux autres champignons est entravé.

Nos recherches en cours sur les Phanérogames phytotoxiques nous ont amenés à faire les constatations expérimentales suivantes :

1° Des grains de blé, placés en boîtes de Pétri sur papier-filtre arrosé à l'aide d'un extrait aqueux ($c = 1/10$) de poudre de sommités fleuries (récolte en date du 20 mars, utilisation immédiate) d'*Helleborus fœtidus* L., se refusent à germer et se recouvrent en surface d'un revêtement mycélien

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1068.

dense qui ne déborde pas sur le papier-filtre humecté et qui apparaît constitué exclusivement par diverses espèces de *Penicillium* (*chrysogenum* et *meleagrinum* surtout); le semis-témoin, arrosé à l'eau pure, ne montre aucune trace de contamination.

2° Dans le but de nous assurer que les germes responsables de la contamination proviennent, comme il est permis de le penser, de l'Hellébore, la poudre est ensemencée, sans stérilisation préalable, sur un milieu gélosé (Czapek) en boîtes de Pétri; on observe le développement de diverses espèces de *Penicillium* (*chrysogenum* et *meleagrinum* surtout).

3° L'extrait aqueux de l'essai n° 1 est ajouté, par dilutions successives au bain-marie à 45° (conduisant à des concentrations variant de 1/100 à 1/10 000) et sans aucune stérilisation préalable, à un milieu gélosé (Czapek) en boîtes de Pétri. On n'observe dans ces boîtes le développement d'aucun microorganisme bactérien ou fongique.

4° Sur ces mêmes boîtes de Pétri, des espèces fongiques variées appartenant aux genres *Aspergillus*, *Trichoderma* et *Fusarium* sont ensemencées; ces champignons se refusent à pousser.

5° Ouvertes et exposées à l'air libre pendant plusieurs jours consécutifs, ces boîtes de Pétri ne donnent lieu au développement d'aucun organisme bactérien ou fongique.

6° Sur ces boîtes de Pétri sont ensemencées des particules d'une terre de culture à microflore particulièrement riche; on observe le développement luxuriant de deux espèces de *Penicillium* (non encore déterminées), sans apparition d'aucun autre microorganisme fongique ou bactérien (les boîtes-témoins sont rapidement recouvertes par un voile dense mycobactérien où dominent en particulier les *Mucor*).

7° Dans le but de préciser l'effet de l'Hellébore en fonction de la concentration des jus utilisés, un extrait aqueux de poudre de sommités fleuries (récolte en date du 20 mars, utilisation le 9 juin) est ajouté, par dilution au bain-marie à 45° et sans aucune stérilisation préalable, à un milieu gélosé (Czapek) en boîtes de Pétri, à des concentrations variables; le développement des germes apportés par l'extrait se présente comme suit :

a. $c = 1/20$: développement bactérien nul, développement fongique très restreint (*Penicillium* surtout);

b. $c = 1/50$: développement bactérien nul, quelques colonies de levures (*Torula*) et de *Penicillium*;

c. $c = 1/100$: développement bactérien nul, rares colonies de levures *Torula*, développement abondant de *Penicillium* (91 et 104 colonies respectivement), absence totale de *Mucor*;

d. $c = 1/500$ à $1/1000$: pullulation bactérienne intense, colonies fon-

giques nombreuses mais médiocrement développées (*Penicillium* surtout, absence totale de *Mucor*);

e. $c = 1/10\,000$: pullulation bactérienne assez intense, colonies fongiques nombreuses et assez bien développées (*Penicillium* surtout, absence totale de *Mucor*);

f. $c = 1/50\,000$ à $1/100\,000$: développement bactérien peu intense, nombreuses colonies fongiques (à la fois *Penicillium* et *Mucor*).

8° L'essai n° 7 est partiellement repris, selon la même technique, avec un extrait aqueux de sommités fleuries desséchées (récolte en date du 19 juin, utilisation immédiate); il montre :

a. $c = 1/20$: développement bactérien nul, voile mycélien presque imperceptible;

b. $c = 1/100$: pullulation bactérienne intense, développement fongique nul.

9° Sur les boîtes de Pétri ($c = 1/20$) de l'essai n° 8, des espèces fongiques variées, appartenant aux genres *Aspergillus*, *Fusarium*, *Gliocladium*, *Gliomastix*, *Monilia*, *Pestalozzia*, *Stysanus* et *Trichoderma* sont ensemencées; on n'observe qu'un voile mycélien extrêmement ténu. Par contre, les deux espèces de *Penicillium* isolées de la terre de culture étudiée dans l'essai n° 6 offrent un développement normal.

Les milieux sur lesquels nous avons travaillé présentaient le pH suivant : 7 pour le milieu gélosé (Czapek), 6,5 à 7 pour l'extrait aqueux de sommités fleuries d'Hellébore.

Il résulte de l'ensemble de ces constatations :

a. La poudre sèche de sommités fleuries d'*Helleborus fœtidus* exerce, à faible dose, une action sélective nette sur la microflore fongo-bactérienne qui existe spontanément dans l'air ou dans la terre; s'opposant au développement des bactéries et de la plupart des organismes fongiques (*Mucor* en particulier) qui sont les hôtes normaux de l'atmosphère et du sol, elle tolère exclusivement l'installation et la croissance d'un petit nombre d'espèces fongiques appartenant presque toutes (dans les conditions de nos expériences) au genre *Penicillium*.

b. L'effet fongostatique et bactériostatique de l'Hellébore dépend de la date de récolte et des conditions d'utilisation; très net pour des sommités fleuries récoltées en pleine floraison et utilisées immédiatement, il est sérieusement diminué pour une récolte ou une utilisation retardées.

Un tel effet fongostatique et bactériostatique, aussi étroitement et décisivement orienté, présente un certain intérêt pour la purification des cultures fongiques ou pour l'étude sélective des microorganismes qui peuplent l'atmosphère et le sol; son application à l'étude de certains complexes phytopathogènes peut également être envisagée.

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Les variations du coefficient d'isolement sexuel entre des souches isogéniques de* Drosophila melanogaster. Note de Mme **Claudine Petit**, présentée par M. Maurice Caullery.

La sélection sexuelle joue un rôle important dans l'évolution. Cette notion, admise depuis longtemps, est de démonstration récente [1]. Mais on ignore encore si l'amplitude de l'isolement, constante pour une souche donnée, dans des conditions données, ne varie pas dans le temps.

J'ai montré qu'il existe entre le « mutant *Bar* » de *Drosophila melanogaster* et son allélomorphe *sauvage*, élevés dans les cages à populations mises au point par Teissier et L'Héritier, un isolement sexuel [2] : Les mâles s'accouplent aux femelles sans tenir compte de leur génotype, mais les femelles se croisent de préférence avec les mâles *sauvages*. Cette préférence est évaluée par un « coefficient sélectif » égal au rapport des probabilités de fécondation par un mâle *sauvage* et par un mâle *Bar*. Ce coefficient sélectif, assez élevé lorsque la fréquence des mâles *Bar* est élevée, diminue avec celle-ci jusqu'à une limite atteinte pour une fréquence des mâles *Bar* égale à environ 50 %.

Ces recherches, effectuées avec deux souches *Bar* et *sauvage* hautement consanguines, donc isogéniques, se sont étendues sur une période de trois ans, durant lesquels le coefficient sélectif n'a montré aucune variabilité que celle liée à l'évolution de la population.

Puis la souche fut entretenue durant deux ans par croisements consanguins sur nourriture au maïs, et le coefficient mesuré à nouveau, dans des conditions analogues à celles des premières expériences. Cinq mesures, effectuées en deux mois, indiquent un coefficient variable au cours de l'évolution de la population comme auparavant, mais beaucoup plus élevé : par exemple, pour une fréquence des mâles *Bar* de 55 %, il est passé de 1,6 à 5,8, et pour une fréquence de 24 %, de 1,9 à 3,6.

De nouvelles mesures, échelonnées sur deux mois après une nouvelle interruption de trois mois, indiquent un coefficient tout différent : si les mâles *sauvages* sont encore avantagés, cet avantage est beaucoup plus marqué lors des accouplements avec les femelles *sauvages* qu'avec les femelles *Bar*. Le coefficient sélectif des femelles *sauvages* est redevenu sensiblement le même que lors des premières expériences, tandis que celui des femelles *Bar* a diminué de moitié.

---

(1) Th. Dobzhansky et P. C. Koller, *Biol. Zbl.*, 58, 1938, p. 589-607; E. Mayr et Th. Dobzhansky, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 31, 1945, p. 75-82; E. Bösiger, *Experientia*, 7, 1951, p. 178.

(2) Cl. Petit, *Bull. Biol.*, 85, n° 4, 1951, p. 392-418.

Il est probable que cette variabilité est due au fait que la souche considérée a présenté, durant la première interruption et la seconde série d'expériences, une mutabilité égale à environ dix fois ce qu'on considère comme mutabilité normale. Cette haute mutabilité, que j'ai étudiée par ailleurs ([3]), semblait perdue à la fin de la troisième série d'expériences. Mais, durant la période de haute mutabilité, le patrimoine héréditaire de la souche s'est modifié. Les réactions physiologiques de *Bar* et de son allélomorphe *sauvage* par rapport au nouveau génotype sont devenues différentes de ce qu'elles étaient, rendant l'isogénisation quelque peu illusoire.

Cette modification très rapide du degré d'isolement sexuel de souches isogéniques permet d'admettre la possibilité du passage d'isolements faibles à des isolements bien plus considérables, ce qui peut expliquer partiellement la fragmentation de certaines populations jusque-là homogènes.

RADIOBIOLOGIE. — *L'évolution secondaire des molécules à radical phénolique, postérieurement à leur irradiation par les rayons X.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Muguette Sauvage**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les solutions aqueuses de molécules à radical phénolique présentent, au cours des heures consécutives à une irradiation par les rayons X, une augmentation considérable de leur densité optique. Le cuivre catalyse cette évolution secondaire.

On connaît plusieurs exemples de l'évolution de solutions au cours des heures qui suivent leur irradiation par les rayons X ; l'apparition d'une pigmentation de plus en plus marquée avec la tyrosine ([1]), la diminution de la viscosité et de la biréfringence d'écoulement de l'acide désoxyribonucléique ([2]), l'abaissement de l'activité (à 25°) de la trypsine cristallisée ([3]). Ce « post-effet », observé ici *in vitro* avec des solutions chimiques pures, est identique à la latence nécessaire à la manifestation des effets de l'irradiation quand cette dernière intéresse un matériel vivant.

En réalité, un grand nombre de molécules à radical phénolique présentent cette évolution. L'expérience consiste à irradier ces molécules, en solution dans du tampon de Clark et Lubs, avec le rayonnement du tungs-

---

([3]) Ch. Petit, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 745.

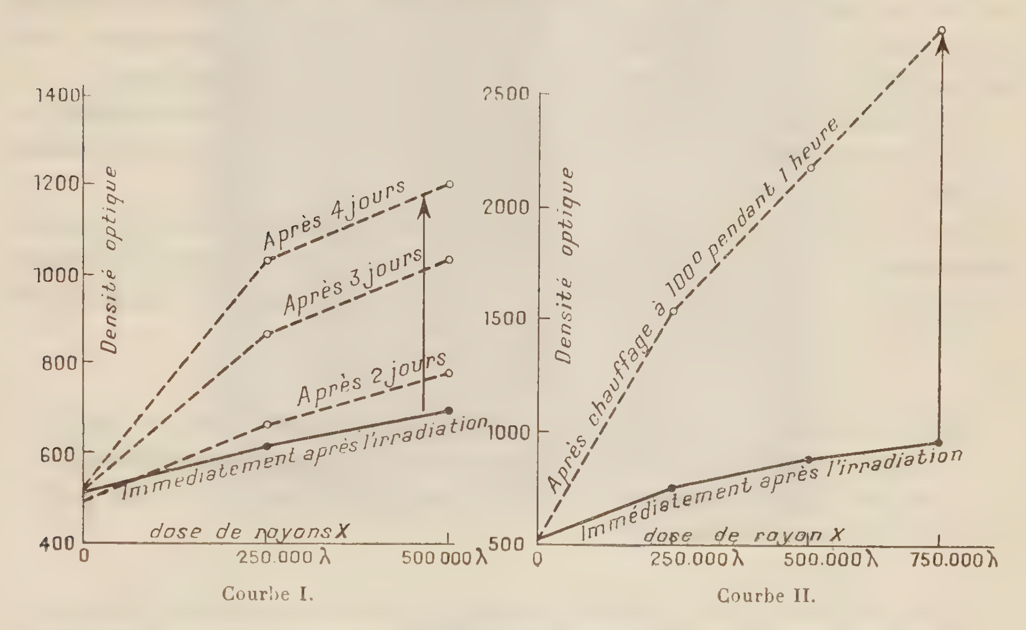
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) J. Loiseleur, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 5; *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 1001.

([2]) J. A. V. Buther et B. E. Conway, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3418; 1952, p. 834.

([3]) Margaret R. Mc Donald, *Faraday Society*, Cambridge, 1952, p. 7542.

tène (tube Machlett, filtration par 0,5 mm de bérylium, sous 37,5 kV et 20 mA, distance de l'anticathode à la surface irradiée = 5 cm, intensité à la surface du liquide = 120 000 r/minute, épaisseur de la solution irradiée = environ 3 mm) et à mesurer la densité optique immédiatement après l'irradiation et au cours des heures suivantes.



Courbe I.

Courbe II.

Courbe I. — Évolution d'une solution d'acide gallique (1 % à pH2) au cours des heures consécutives à l'irradiation.

Courbe II. — Évolution d'une solution de tyrosine (S/2 à pH7,4) en présence de 6 γ/cm³ de SO_4Cu.
1. Après irradiation. — 2. Après chauffage à 100°.

Les conditions expérimentales doivent être déterminées de façon que le témoin non irradié reste stable pendant plusieurs jours. Cette condition est réalisée par l'acide gallique à 1 % et à pH 2, l'adrénaline à 1 ‰ et à pH 4, le tanin à 0,5 % et à pH 2 et la tyrosine à S/2 et à pH 8.

L'irradiation est effectuée en présence d'oxygène, dont la présence est indispensable : en l'absence de ce gaz, on n'observe aucune modification. Dans tous les cas, on constate : 1° que l'irradiation entraîne une légère augmentation immédiate de la densité optique; 2° que cette densité optique continue à augmenter postérieurement à l'irradiation, en atteignant dans certains cas, des valeurs considérables (courbe I); 3° que cette augmentation de la densité optique est d'abord proportionnelle à la dose de rayons X, puis se stabilise quand cette dose atteint une valeur optimum (environ 750 000 r), cette stabilisation étant consécutive à l'intervention de l'hydrogène radio-formé.

D'autre part la présence d'une trace de cuivre (6 γ de SO_4Cu par centi-

mètre cube) exerce un effet catalytique, non sur l'action primaire des rayons X, mais sur l'évolution secondaire, laquelle présente alors une augmentation moyenne de 33 %. De plus en présence du cuivre, l'évolution secondaire peut être encore accélérée par la chaleur (4) (courbe II), la lumière solaire dont l'action est plus marquée quand le pH est acide ou par les rayons ultraviolets (5). Avec ces derniers, la radio-transformation, encore latente, peut être révélée en quelques minutes d'une façon aussi spectaculaire que le développement d'une plaque photographique.

Cette action du cuivre suggère un rapprochement entre cette formation de pigments *in vitro* et la mélanogénèse où le cuivre se comporte également comme un activateur (6).

Il est encore à signaler que des acides ne possédant pas de radical phénolique, la phénylalanine par exemple, deviennent, consécutivement à l'irradiation, c'est-à-dire à une radio-oxydation primaire, susceptibles de présenter ce post-effet.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition des euglobulines du sérum humain. Isolement d'une* β-2 *ou* (γ-1) *et d'une* α-2-*euglobuline*. Note (*) de M[lle] **Yvonne Sabetay** et M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les euglobulines définies par Sandor résultent d'interactions entre des γ-globulines et des euglobulines particulières. Deux de celles-ci sont obtenues à l'état pur.

Les euglobulines brutes sont obtenues par des méthodes déjà décrites (1). L'euglobuline I est constituée de γ-globulines et d'une β-2- ou γ-1-euglobuline; l'euglobuline II, de γ-globulines et d'une β-1-euglobuline, et l'euglobuline III, de γ-globulines et d'une α-2-euglobuline (photographies 1).

Dans le cas des euglobulines I et III, nous avons obtenu la séparation des composants par la technique suivante : l'euglobuline brute est dissoute dans l'eau physiologique bicarbonatée à 1 ‰, puis dialysée contre l'eau distillée, enfin précipitée isoélectriquement en l'absence d'électrolytes; la précipitation isoélectrique s'effectue à pH 5,9 pour l'euglobuline I et à pH 5,3 pour l'euglobuline III. Le précipité est épuisé deux fois de suite

(4) Les solutions sont chauffées en ampoule scellée au bain-marie à 100° pendant 1 h.

(5) Rayonnement administré pendant 8 mn avec une lampe Madza 300, débitant 30 000 ergs/cm²/seconde à 20 cm.

(6) A. B. Lexner et T. B. Fitzpatrick, *Physiol. Rev.*, 30, 1950, p. 91.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) G. Sandor et Ceddaha, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1949, p. 1525.

par une solution de glycocolle à 1 $^0/_{00}$, à pH 5 pour l'euglobuline I et à pH 4,6 pour l'euglobuline III. Les γ-globulines passent ainsi en solution

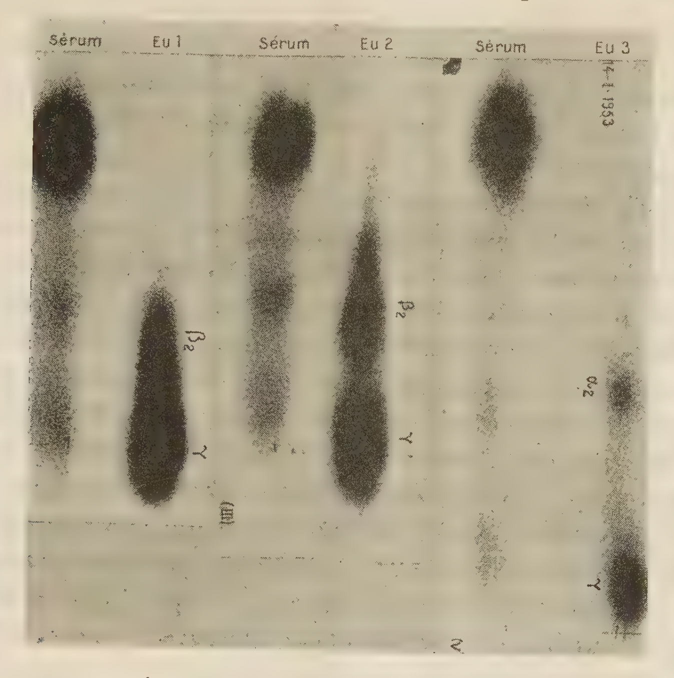


Fig. 1. — Électrophorèse sur papier des euglobulines brutes.



Fig. 2. — Électrophorèse sur papier des euglobulines pures. La forte tache au départ est due dans le cas de la β-2-euglobuline à l'adsorption irréversible.

et les précipités sont constitués par la β-2- et l'α-2-euglobulines exemptes de γ-globulines (photographies 2).

Nous avons analysé les substances lipoïdiques contenues dans ces euglobulines. La β-2-euglobuline a une teneur en graisses relativement faible (15 à 20 %) et ces graisses sont composées presque uniquement de glycérides, dans la proportion de 70 à 80 %. Les substances lipoïdiques de l'α-2-euglobuline atteignent par contre le taux très élevé de 60 à 70 %, dont 40 à 60 % sont constituées d'un mélange de stérols et de stérides, et 10 à 20 % de phosphatides.

Les opérations du fractionnement ont été suivies quantitativement, ce qui a permis d'en déterminer le rendement. La β-2- et l'α-2-euglobuline existent dans le sérum aux taux de 0,3 à 0,35 ‰ environ et constituent chacune 0,4 à 0,5 % des protéides totaux. La β-2-euglobuline rentre pour 32 % dans la composition de l'euglobuline I brute, et l'α-2-lipoeuglobuline pour 13 % seulement dans celle de l'euglobuline III brute.

Aucun protéide comparable à ceux dont nous décrivons l'isolement n'a été obtenu jusqu'à maintenant. L'obtention de ces fractions pures prouve en définitive que les euglobulines constituent bien un système particulier de globulines peu solubles. Cependant, la prédominance quantitative des γ-pseudoglobulines dans les euglobulines brutes laisse supposer l'importance des interactions protéido-protéidiques qui semblent intervenir dans la définition des euglobulines sériques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de la substance responsable du phénomène d'obstacle de Donaggio*. Note (*) de MM. **Francis Tayeau**, **Gérard Biserte**, **Jean Montreuil** et Mme **Suzanne Marquevielle**, transmise par M. Henri Devaux.

Donaggio ([1]) a décrit, en 1933, une réaction souvent désignée sous le nom de *phénomène d'obstacle* et considérée généralement comme un bon test de la fatigue musculaire. Cette réaction est fondée sur la propriété que présentent certaines urines d'inhiber plus ou moins la précipitation de la thionine par le molybdate d'ammonium.

Au cours de précédentes recherches ([2]), nous sommes parvenus à élucider le mécanisme de la réaction et à mettre au point une technique ([3]) permettant d'isoler la substance responsable du phénomène d'obstacle. Celle-ci se présente sous la forme d'une poudre de couleur chamois, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Boll. Soc. Ital. Biol. sperim.*, 8, 1933, p. 1456.

([2]) F. Tayeau et E. Neuzil, *L'Homme sain*, 1, 1950, p. 244.

([3]) F. Tayeau, *Tunisie Méd.*, 29, 1951, p. 664.

Dans la présente Note, nous apportons les résultats fournis par l'analyse de cette substance.

Le produit n'est pas réducteur, mais il le devient après hydrolyse; l'hydrolysat répond aux diverses réactions de Dische [4] et révèle la présence d'aminoacides. Il s'agit donc d'un glucoprotéide contenant 25 % environ de glucides.

Pour l'analyse de la copule glucidique, nous soumettons le produit à l'hydrolyse, en tube scellé, à l'aide d'acide sulfurique N/2 pendant 5 h et à 100°. L'hydrolysat obtenu est purifié par passage sur Permutite 50 et sur Déacidite 200; cette opération déminéralise la solution et permet la séparation en composés glucidiques neutres (non retenus sur les résines), en composés basiques (retenus sur Permutite 50 et déplacés ensuite par l'ammoniaque 0,6 N), et en composés acides (retenus sur Déacidite et déplacés par l'acide formique à 10 %). Les différentes solutions sont concentrées et soumises à la séparation chromatographique sur papier, en utilisant les systèmes solvants : butanol-acide acétique-eau et pyridine-acétate d'éthyle-eau. Les glucides sont ensuite identifiés grâce à une série de réactions spécifiques décrites antérieurement [5]. Nous avons mis ainsi en évidence, et en forte proportion, le galactose et un acétyl-aminoglucide et, en plus faible quantité, le fucose, le mannose, le glucose et un acide uronique.

Pour l'analyse de la copule protidique, nous hydrolysons la substance avec de l'acide chlorhydrique 6 N pendant 36 h et à 100-105°. Nous effectuons ensuite avec l'hydrolysat une chromatographie bi-dimensionnelle en mettant en jeu le système butanol-acide acétique-eau comme premier solvant et le phénol saturé d'eau en atmosphère d'ammoniaque et en présence d'acide cyanhydrique comme second solvant. Nous avons pu ainsi identifier les aminoacides suivants : acide aspartique, acide glutamique, sérine, glycocolle, thréonine, alanine, tyrosine, histidine, lysine, arginine, valine, leucine, phénylalanine, cystine.

La faible valeur du rapport polyholoside/protéine permet de ranger la substance de Donaggio dans la classe des mucoprotéines.

PHARMACODYNAMIE. — *Action de la pénicilline détruite par la pénicillinase sur l'absorption intestinale.* Note de M. **Raymond Ferrando**, Mme **Denise Brenot-Antier** et M. **Jack Bost**, transmise par M. Maurice Javillier.

Si la pénicilline augmente toujours la quantité d'azote absorbée à partir d'un hydrolysat de caséine introduit dans l'iléon du Rat anesthésié à l'uréthane, la pénicilline détruite par la pénicillinase ne présente plus cette action.

(4) *Mikrochem.*, 1, 1929, p. 33.

(5) J. Montreuil et R. Scriban, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 664; J. Montreuil et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 337.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré qu'un mélange à parties égales d'auréomycine et de pénicilline augmente, dans 80 % des cas, l'intensité de l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine au niveau de l'iléon du Rat. A l'aide de la technique précédemment décrite [1], nous avons étudié quelle pouvait être, dans les mêmes conditions, l'action de la pénicilline détruite par la pénicillinase. Nous avons alternativement mesuré l'intensité de l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine contenant ou non au centimètre cube 1,2 mg de pénicillinate de procaïne ou bien cette substance détruite par la pénicillinase.

Nos expériences s'effectuent en deux séries. Dans une première on étudie la seule action de la pénicilline en commençant, de même que dans nos précédentes expériences, tantôt par la solution qui ne contient pas l'antibiotique, tantôt par celle la contenant. Dans une deuxième série nous avons, sur chacun des sujets d'expérience, mesuré l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine, d'abord seul puis en présence de pénicilline et enfin en présence de pénicilline détruite par la pénicillinase.

Voici, pour ces deux séries d'expériences, les résultats obtenus exprimés en milligrammes d'azote absorbés pour 12,5 mg d'azote introduits dans l'iléon.

Première série.

Rat n°.	Temps (mn).	Absorption (mg).	
		Sans pénicilline	Avec pénicilline.
1	20	1,225	9,800
2	»	0,590	2,205
3	»	2,450	3,430
4	»	1,225	2,450
5	»	0,735	3,430

Deuxième série.

Rat n°.	Temps (mn).	Absorption (mg).		
		Sans pénicilline.	Avec pénicilline.	Avec pénicilline détruite par la pénicillinase.
6	20	0,245	2,690	0,245
7	»	néant	1,960	0,980
8	»	0,245	2,690	0,735
9	»	1,470	1,470	néant
10	»	1,225	3,920	1,225
11	»	néant	2,205	0,490
12	»	0,735	1,960	0,735
13	»	0,980	2,695	1,470
14	»	0,735	2,695	0,490
15	»	0,980	1,960	0,735
16	»	2,205	2,695	3,185
17	»	0,490	1,196	0,735

[1] R. FERRANDO, J. BOST et Mme D. BRENOT, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1618.

Ainsi, la pénicilline seule présente, vis-à-vis de l'absorption intestinale d'un hydrolysat de caséine, les mêmes propriétés qu'en mélange avec l'auréomycine.

Détruite par la pénicillinase, la pénicilline perd cette propriété. En effet, l'absorption intestinale d'un hydrolysat de caséine contenant de la pénicilline détruite par la pénicillinase est égale, inférieure ou supérieure à celle du seul hydrolysat mais demeure, à une exception près, toujours inférieure à celle de ce même hydrolysat additionné de pénicilline intacte. Il semble donc que l'intégrité de la molécule de l'antibiotique soit une des conditions de son action favorable sur l'absorption intestinale. Ces observations sont à rapprocher des résultats d'expériences au cours desquels on a montré que la destruction de la pénicilline par la pénicillinase ou la soude supprimait son efficacité vis-à-vis de la croissance des animaux (²), (³) et (⁴).

SÉROLOGIE. — *Hémagglutinines végétales, antigènes végétaux et antisérums homologues.* Note (*) de MM. **René Dujarric de la Rivière**, **Michel Saint-Paul** et **André Eyquem**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action d'extraits végétaux sur les globules rouges été étudiée par plusieurs auteurs : Landsteiner, Kobert, Eisler et Portheim, Ford, Dujarric de la Rivière, Renkonen, Brocq-Rousseu et Fabre, Saint-Paul et Walsh et d'autres, mais plus particulièrement par William C. Boyd qui a consacré récemment à ce sujet d'importantes recherches variées.

Nous avons d'abord, comme ces auteurs, étudié les hémagglutinines de certains végétaux, nous avons ensuite tenté de préciser le pouvoir antigénique des protéines végétales.

Agglutination. — Des solutions d'extraits végétaux ont été mises en contact avec des suspensions à 2 % de globules rouges. Comme W. C. Boyd et R. M. Reguera (¹) et à l'aide de leur technique, nous avons constaté que les extraits de Papillonacées sont les plus riches en hémagglutinines.

Les extraits de Pois (*Pisum sativum*) et de haricot (*Phaseolus communis*) se sont montrés agglutinants pour les globules rouges des espèces animales que nous avons étudiées (Homme, Bœuf, Cheval, Mulet, Mouton, Chèvre,

---

(²) L. E. Carpenter et Hormet, *Inst. Rap.*, 1949-1950, p. 74.

(³) J. F. Elam, R. L. Jacobs, W. L. Tidwell et J. R. Couch, *Poult. Sci.*, 31, 1952, p. 914.

(⁴) R. Ferrando, Mme D. Brenot-Antier, J. Philippe, R. Fortier et R. Basquin, in *Bull. Acad. vétér.* (sous presse).

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(¹) *J. Immunology*, 62, 1949, p. 333-339.

Lapin, Rat, Souris). Le pouvoir agglutinant est différent suivant les espèces : très fort pour le Cheval, il était moyen pour l'Homme et le Mouton, et relativement faible pour le Bœuf. A l'intérieur d'une même espèce, le titre agglutinant est le même vis-à-vis des globules rouges de différents individus adultes normaux, sauf dans le cas des Bovidés, pour lesquels nous avons observé soit l'absence d'agglutination, soit des différences dans le titre de l'agglutinine.

D'autres espèces végétales, et notamment les céréales, nous ont donné des résultats négatifs. Nous avons noté, cependant, que l'extrait d'ail (*Allium sativum*) est agglutinant pour les hématies de lapin. Ce fait est à rapprocher de celui découvert par Lehmann qui a constaté l'action de cet extrait sur les Paramécies.

Nous avons inoculé plusieurs lots de souris avec des extraits de pois ou de haricots obtenus par la technique quantitative de Boyd, afin de déterminer si ces extraits ont, *in vivo*, une action sur le sang. Des numérations globulaires et l'étude de la formule sanguine ont été faites avant l'inoculation ainsi que 1 h et 24 h après celle-ci. Aucune modification sanguine n'a été notée.

Nous avons pratiqué aussi avec les extraits végétaux en présence d'immun-sérums homologues la réaction de fixation du complément. Nous avons été gênés par le fait que le sérum de lapin est anticomplémentaire. Cependant, le sérum des lapins de la variété « géant des Flandres » l'étant sensiblement moins, nous avons pu pratiquer quelques réactions qui nous ont donné des résultats positifs.

Réaction antigène-anticorps en milieu gélosé. — Nous avons appliqué au cas particulier des antigènes végétaux la méthode générale mise au point par Oudin [2] et Ouchterlony.

L'extrait est préparé de la façon suivante : les graines, gonflées par un séjour préalable dans l'eau, sont additionnées d'eau physiologique et finement broyées. Après centrifugation, on filtre sur bougie et le filtrat, qui est stérile, est mis en ampoules et conservé à — 20°.

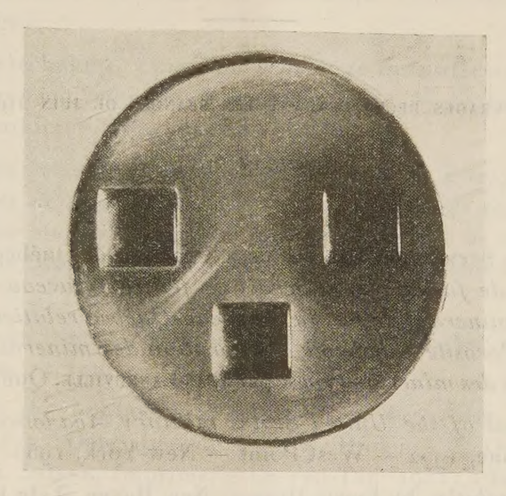
Nous avons, avec cet extrait, immunisé une chèvre et 40 lapins. Ces derniers recevaient 5 ml par semaine en injection. Des prélèvements étaient faits régulièrement et, après un temps qui a varié de 3 semaines à 6 mois, on a saigné les animaux.

La réaction de Oudin-Ouchterlony était alors pratiquée. Le principe de cette réaction repose sur l'étude de la précipitation en milieu gélosé. Dans de la gélose à 2 % à l'eau contenue dans une petite boîte de Pétri on ménage, par un procédé spécial, trois petites cupules placées aux

---

([2]) *Methods in Medical Research*, 1953, p. 335-376.

sommets d'un triangle équilatéral et dans lesquelles on verse : dans l'une, la solution de sérum; dans les autres, les solutions d'antigènes. Les solutions diffusent assez rapidement à travers la gélose à la rencontre les unes des autres.



Réaction de précipitation en milieu gélosé. — 1 : *en haut*, *à gauche*, sérum de lapin anti-pois; 2 : *en haut*, *à droite*, sérum de lapin normal; 3 : *en bas*, extrait de pois.

Aux points où se rencontrent les solutions à une concentration déterminée, un précipité se forme : une ligne apparaît. On admet qu'un précipité formé n'influence pas la diffusion d'autres substances (si le système est complexe).

Nous n'avons, par cette méthode, obtenu de résultats positifs qu'avec les extraits de pois et de haricots, mais ces résultats ont été très nets et nous avons pu faire, en résumé, les constatations suivantes : 1° la mise en présence, *avant immunisation*, du sérum de lapin normal, avec les antigènes, ne détermine aucune réaction de précipitation; 2° la réaction de l'extrait de *Pisum sativum* avec l'anticorps homologue, fait apparaître une série de zones de précipitation qui donnent une quinzaine de lignes dont certaines sont peu marquées; 3° la réaction avec l'extrait de *Phaseolus* donne trois lignes principales et d'autres plus pâles; 4° les zones de précipitation ont un aspect différent suivant le végétal en cause. Il existe des réactions croisées; 5° nous avons observé des différences antigéniques légères mais nettes, entre les diverses variétés d'une même espèce, par exemple les pois à grain rond et les pois à grain ridé.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1953.

(*suite et fin.*)

Ministère des Mines. Service des Laboratoires, Province de Québec, Canada. R. P. nº 265. *Points de frittage et de fusion des minerais de fer du Nouveau-Québec*. R. P. nº 276. *Désagrégeabilité des minerais de fer du Nouveau-Québec relativement à des minerais-types*. R. P. nº 277. *Porosité et pouvoir d'adsorption des minerais de fer du Nouveau-Québec relativement à des minerais-types*, par JEAN LANEUVILLE. Québec, 1952 ; 3 fasc. 27 cm.

The sesquicentennial of the United States military Academy. An Account of the observance January-June, 1952 — West Point — New-York, 1952 ; 1 vol. 23,5 cm.

The Realm of the nebulæ, by EDWIN HUBBLE. New Haven, Yale University Press, 1936 ; 1 vol. 23,5 cm.

The Observational approach to cosmology, by EDWIN HUBBLE. Oxford, At the Clarendon Press, 1937 ; 1 vol. 23 cm.

Carnegie Institution of Washington. Mount Wilson Observatory. Communications to the National Academy of sciences nº 105. *A Relation between distance and radial Velocity among extra-galactic nebulæ*, by EDWIN HUBBLE. Reprinted from the *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. XV, nº 3, 1929 ; 1 fasc. 26 cm.

Mount Wilson and Palomar Observatories. Reprint nº 15. *Explorations in space the cosmological programm for the Palomar telescopes*, by EDWIN HUBBLE. Reprinted from the *Proceedings of the American Philosophical Society*. Vol. XCV, 1951 ; 1 fasc. 27 cm.

Carnegie Institution of Washington. Contributions from the Mount Wilson Observatory. Reprinted from the *Astrophysical Journal*. Vol. LVI, 1922, nº 241. *A general study of diffuse galactie nebulæ*, Nº 250 : *The source of luminosity in galactic nebulæ*. Vol. LXII, 1925, nº 304 N. G. C. 6822 : *A remotte stellar system*. Vol. LXIII, 1926, nº 310 : *A spiral nebula as a stellar system Messier* 33. Vol. LXIV, 1926, nº 324 : *Extragalactic nebulæ*. Vol. LIX, 1929, nº 376 : *A spiral nebula as a stellar system*, *Messier* 31. Vol. LXXVI, 1932, nº 452 and 453 : *Nebulous objects in Messier* 31 *provisionally identified as globular clusters*. *The surface brightness of threshold images*. Vol. LXXIX, 1934, nº 485 : *The Distribution of extra-galactie nebulae*. Vol. LXXXII, 1935, nº 527 : *Two methods of investigating the nature of the nebular red-shift*. Vol. LXXXIV, 1936, nºs 548-549 : *The luminosity function of nebulæ*. I. *The luminosity function of resolved nebulæ as indicated by their brightest stars*. II. *The luminosity function as indicated by residuals in velocity-magnitude relations*, nº 557 : *Effects of red shifts on the distribution of nebulæ*, by EDWIN HUBBLE ; 11 fasc. 25,5 cm.

Red-shifts in spectra of nebulæ being the Halley lecture delivered on 8 *may* 1934, by EDWIN HUBBLE. Oxford, At the Clarendon Press, 1934 ; 1 fasc. 23 cm.

Catalogue des cartes en service publiées par l'Institut géographique national. Premier fascicule. *Cartes de France et Publications diverses*. Paris, Imprimerie de l'Institut national, 1953; 1 vol. 31,5 cm.

Faune de l'Union française. XV. *Mollusques nudibranches de la Nouvelle-Calédonie*, par Jean Risbec. Paris, Office de la recherche scientifique Outre-Mer, 1953; 1 vol. 28 cm (présenté par M. L. Fage).

Cours de l'École polytechnique. *Cours de géométrie infinitésimale*, par Gaston Julia. Deuxième édition entièrement refondue. Premier fascicule. *Vecteurs et Tenseurs. Théorie élémentaire*. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25,5 cm.

Actes du XIe Congrès international de physique. Vol. V. *Logique. Analyse philosophique. Philosophie des mathématiques*. Bruxelles, 20-26 août 1953. *La définition des nombres par leur valeur numérique et par leur origine; rôle de ce concept en philosophie mathématique*, par Dimitri Riabouchinsky. Louvain, Éditions E. Nauvelaerts, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Préservation de l'enfance contre la tuberculose. *Œuvre Grancher. Cinquantenaire* 1903-1953. Paris, 1953; 1 fasc. 21,5 cm.

Archives géologiques du Cambodge, du Laos et du Viêt-Nam. N° 1. *Le gisement de charbon du col des Cerfs*. (Délégation de Hongay, Province de Quang-Yên, Nord Viêt-Nam), par Jean Romieux. Saïgon, Imprimerie Le-Van-Tan, 195?; 1 fasc. 27 cm.

Annales de l'Institut national de la recherche agronomique. Série A. Annales agronomiques. *Centenaire des stations agronomiques françaises. Station agronomique de Nantes* (1852-1952). Paris, Institut national de la recherche agronomique, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Note technique n° 14. *Synthèse énergétique de l'autopropulsion*, par Maurice Roy. Paris, Office national d'études et de recherches aéronautiques, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Structure de l'onde de choc et des flammes déflagrantes, par Maurice Roy. Paris, Office national d'études et de recherches aéronautiques, 1953; 1 fasc. 27 cm.

New Aspects of blood pressure regulation, by Corneille Heymans and G. Van den Heuvel-Heymans. Reprinted from *Circulation*. Vol. IV, n° 4, 1951; 1 fasc. 27 cm.

Fundamental role of the tone and resistance to stretch of the Carotid sinus arteries in the Reflex regulation of blood pressure, by Corneille Heymans and A. L. Delaunois. Reprinted from *Science*. Vol. CXIV, n° 2969, 1951; 1 feuille 26 cm.

Sur la pharmacologie des ganglions végétatifs, par Corneille Heymans. Extrait des *Archives internationales de physiologie*. Vol. LIX. Fasc. 4, 1951, Paris, Hermann, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

Bijdrage tot de pharmacologie van procaïne-amide. Invloed op cardiale arrythmieen gedurende de Harcatheterisatie, door G. M. Van den Heuven-Heymans. Uit de Verhandelingen van de Koninklijke Vlaamse Academie vod Geneeskunde van Belgie, 1952, XIV, n° 3; 1 fasc. 24 cm.

Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie. Vol. LXXXIX. Fasc. 1. 1952 : *Mécanisme de l'action de la noradrénaline sur le sinus carotidien*, par H. Mazzella, S. C. Wang, Corneille Heymans et G. R. de Vleeschhouwer. Vol. XV. Fasc. 1. 1952 : *Hemodynamic Studies on the carotid sinus pressoreceptive reflex : effects of occluding efferent branches of carotid bifurcation upon the sinus pressor responses*, by S. C. Wang, H. Mazzella et Corneille Heymans. Vol. XC. Fasc, 2 et 3, 1952 : *On the pharmacology of*

phenyl-diguanide in dogs, by Corneille Heymans, Jane E. Hyde, P. Terp et G. de Vleeschhouwer. Vol. XC. Fasc. 4, 1952 : *Sur les propriétés anticholinestérasiques et pharmacologiques du bromure de N-P-chlorophényl-méthyl-carbamate de M-Hydroxyphényltriméthylammonium* (Nu-1250), par H. Casier et G. R. de Vleeschhouwer. Vol. XCIII. Fasc. 1, 1953 : *Sur la pharmacologie de l'hydroxtryptamine* (*Serotonine*) *et d'une substance analogue*, par Corneille Heymans, G. Van den Heuvel-Heymans. Vol. XCIII. Fasc. 3-4, 1953 : *Actions de l'acétylcholine et de l'acétyl-β-métylcholine sur la pupille du chat*, par A. Hoorens et A. Philips. Bruxelles, Office international de librairie; 6 fasc. 24,5 cm.

Actions de l'éphédrine et de la néosynéphrine (*Sympathol*) *sur le sinus carotidien* par Corneille Heymans et H. Mazzella. Extrait de *Arch. exper. Path. u. Pharmakol.*, Bd 215, 1952 ; 1 feuille double 23,5 cm.

Nouveaux aspects de la régulation physiologique de la pression artérielle et de l'hypertension, par Corneille Heymans. Extrait du *Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique*, 6e série. T. 17, n° 8. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1952 ; 1 fasc. 24,5 cm.

Courbes de pression dans l'oreillette gauche. Enregistrements par voie œsophagienne et directe, par G. M. Van den Heuvel-Heymans. Extrait des *Acta cardiologica*. T. 7, 1952. Fasc. 5 ; 1 fasc. 24 cm.

Rôle du tonus et de la résistance à la distension des parois du sinus carotidien dans la régulation réflexe de la pression artérielle, par Corneille Heymans, G. R. de Vleeschhouwer. Extrait de *Cardiologie*. Vol. XXI. Fasc, 4 et 5, 1952 ; 1 fasc. 24,5 cm.

Tension and distensibility of carotid sinus Wall pressoceptors and Blood pressure regulation, par by Corneille Heymans, A. L. Delaunois et G. Van den Heuvel-Heymans. Reprinted from *Circulation Research*, Vol. I. n° 1, 1953 ; 1 fasc. 27 cm.

